

AUG 18 1938

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
H. GEIGER

109. BAND. 9. UND 10. HEFT

MIT 71 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 11. JULI 1938)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1938

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahnenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsaapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

Das Elektronen-Rastermikroskop.

Theoretische Grundlagen.

Von **Manfred von Ardenne.**

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1937.)

Das Prinzip des Elektronen-Rastermikroskops. Herstellung der Elektronen-sonde. Herstellung des Rasters. Die verschiedenen Beleuchtungsarten. Untersuchung von Objekten in Luft. Die Grenzen für das Auflösungsvermögen des Rastermikroskops. Intensitätsfragen und Auflösungsvermögen. Zusammenfassung.

In einer vorausgegangenen Arbeit¹⁾ über die Möglichkeiten des Elektronenmikroskops wurde nachgewiesen, daß der durch unterschiedliche Abbremsung der Elektronen in der Objektschicht und in der Objektträgerfolie verursachte chromatische Fehler bei der Untersuchung vieler mikroskopischer Objekte, insbesondere bei der Untersuchung von Mikrotomschnitten, das erreichbare Auflösungsvermögen stark herabsetzt. Nur bei Objektschichten, die nicht viel dicker sind als die kleinste ohne Objektschwindigkeitsstreuung auflösbare Strecke, ist die volle Leistungsfähigkeit des Elektronenmikroskops gegeben. Auf Grund der quantitativen Untersuchung dieser Zusammenhänge gelangte der Verfasser im Februar 1937 zu einem neuen Prinzip elektronenmikroskopischer Abbildung, bei dem neben anderen grundsätzlichen Vorteilen der chromatische Fehler durch Geschwindigkeitsstreuung der Elektronen im Objekt in Fortfall kommt. Über das Prinzip des neuen Mikroskops und seine Grenzen soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

A. Das Prinzip des Elektronen-Rastermikroskops.

I. *Wirkungsweise.* Das Prinzip des neuen Mikroskops soll an Hand der Fig. 1 erläutert werden. Der Querschnitt eines feinen, durch mehrere Tausend Volt beschleunigten Elektronenstrahles wird durch geeignete elektronenoptische Mittel — in dem Beispiel durch zweistufige Verkleinerung — im Verhältnis 10^4 bis 10^5 verkleinert abgebildet. Hierdurch entsteht eine *Elektronensonde äußerster Feinheit*, deren Spitze mit der abzubildenden Ebene des Objekts zusammenfällt. Je nach der Struktur des Objekts an der Auftreffstelle der Elektronensonde ist eine mehr oder weniger gute Elektronendurchlässigkeit gegeben oder werden mehr oder weniger Elektronen abgebremst, abgelenkt, gestreut, reflektiert und sekundär ausgelöst.

¹⁾ M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **108**, 338, 1938.

Wird die Elektronensonde mit Hilfe von Ablenkungen, die in den elektronenoptischen Strahlengang eingebaut sind, über das Objekt geführt, so gelingt es, aus der Zahl der je Flächenelement durchgelassenen, zurückgelenkten oder abgelösten Elektronen die Feinstruktur der untersuchten Fläche zu erfassen. Schon in Verbindung mit linearer Ablenkung stellt die Elektronensonde ein wichtiges Hilfsmittel der Feinstrukturforschung dar. Wird die Elektronensonde durch zwei zueinander senkrechte Ablenkungen mit unterschiedlicher Ablenkungsgeschwindigkeit, beispielsweise wie bei einem Fernsehraster, in nebeneinander liegenden Zeilen über die zu untersuchende Objektfläche geführt, so ist es möglich, die Objektstruktur in Form eines Bildes wiederzugeben, wenn Zahl und in besonderen Fällen zugleich die Energie der Elektronen zur Steuerung der Helligkeit oder der Schwärzung eines Schreibfleckes benutzt wird, der seinerseits — synchron zur Ab-rasterung auf dem Objekt — die Schreibfläche abrastert. Da in der gezeichneten Form des Rastermikroskops die Elektronen nach Durchtritt durch die Objektschicht keine elektronenoptische Abbildungssysteme mehr durchlaufen, ist die unterschiedliche Abbremsung der Elektronen durch das Objekt ohne Einfluß auf das Auflösungsvermögen. Bei Registriermethoden, die nicht auf die Zahl, sondern auf die Energie der Elektronen ansprechen, kann die Mitsteuerung der Elektronengeschwindigkeit sich sogar nützlich auswirken, indem sie die Größe der erreichbaren Kontrastwerte steigert. Nur als Grenze wirkt sich die Dicke der Objektschicht aus. Die letztere muß im Falle der Objektuntersuchung mit Durchstrahlungselektronen kleiner sein, als die Eindringtiefe für Elektronen der Geschwindigkeit U in eine Ersatzschicht gleicher physikalischer Eigenschaften. Das Auflösungsvermögen selbst wird nur bestimmt durch die erreichbare Schärfe der Elektronensonde.

Neben dem Rastermikroskop bestehen noch mehrere wichtige Anwendungen der Elektronensonde äußerster Feinheit über die später berichtet werden soll. In diesem Zusammenhang sei heute auf die Herstellungsmöglichkeit submikroskopischer Teilungen und Gitter mit kornlosen Photoschichten verwiesen.

II. Herstellung der Elektronensonde. Ein besonders zweckmäßiges Verfahren zur Herstellung der äußerst feinen Elektronensonde, das sich in der Praxis vorzüglich bewährt hat, ist in der oben gezeichneten Fig. 1 angegeben. Hier wird ein Anfangsquerschnitt mit Hilfe von zwei Objektiven nach v. Borries-Ruska¹⁾ etwa im Verhältnis $1:10^{-4}$ bis $1:10^{-5}$ verkleinert. Damit zwei Verkleinerungsstufen genügen, kommt es darauf an,

¹⁾ Vgl. Deutsche Pat.-Anmeldung B. 154916 VIII c 21 g vom 16. März 1932.

dafür Sorge zu tragen, daß bereits ein möglichst kleiner abzubildender Anfangsquerschnitt des Elektronenstrahles gegeben ist. Weiterhin kommt es darauf an, daß auch die Intensität des von dem abgebildeten Querschnitt ausgehenden und von dem Verkleinerungssystem aus dem Elektronenbündel herausgeschnittenen Elektronenstrahles möglichst hohe Werte aufweist. Elektrodenanordnungen, die sowohl hinsichtlich Anfangsquerschnitt als auch hinsichtlich Intensität für Beschleunigungsspannungen der Größenordnung 10^4 Volt günstig bemessen sind, stellt die Technik der Fernseh-Projektionsröhren zur Verfügung. Der Strahlquerschnitt kann entweder durch eine reelle Blende oder wie bei der in Fig. 2 gezeichneten und praktisch benutzten Anordnung durch eine Potentialblende auf etwa $\frac{1}{10}$ mm Durchmesser begrenzt werden. Die Begrenzung durch eine Potentialblende erwies sich als zweckmäßiger, da bei ihr die Elektrodenzerstäubung und die Sekundäremission am Blendrand fortfällt.

III. Herstellung des Rasters. Damit die Abrasterung stattfindet, muß eine Relativbewegung zwischen Elektronensonde und Objektfläche erfolgen. Ein besonders einfacher Weg zur Erreichung der Relativbewegung ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Hier wird bei feststehendem Objekt der Einfallswinkel der Elektronen in die letzte Verkleinerungsoptik durch schon in Fig. 1 angedeutete elektrische oder magnetische Ablenkkfelder unmittelbar vor der Optik um kleine Beträge verändert. Selbst bei hochgespannten Beschleunigungsspannungen genügen Ablenkkfeldstärken, die um zwei Größenordnungen schwächer sind, als die heute in der Fernseh-technik üblichen Feldstärken, um die Auftreffstelle der Elektronensonde 10^{-2} mm zu verschieben (Seitenlänge der größten zu untersuchenden Objektschichtfläche). Die Bewegungsgeschwindigkeit der Elektronensonde über die Objektfläche wird durch die weiter unten besprochenen Intensitäts-

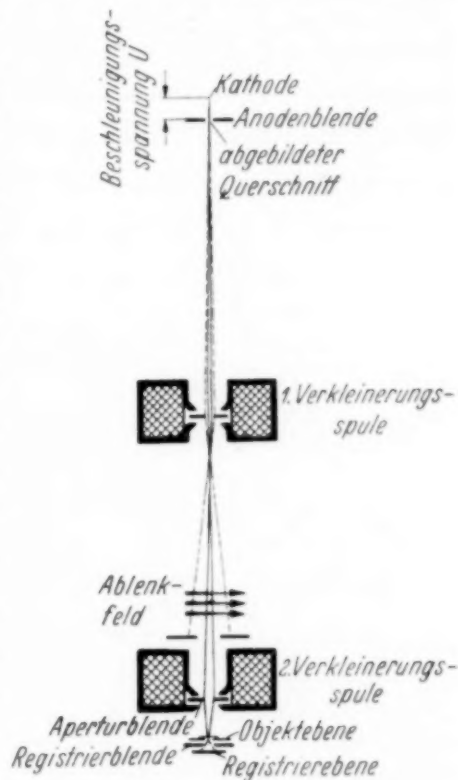


Fig. 1. Strahlengang im Elektronen-Rastermikroskop.

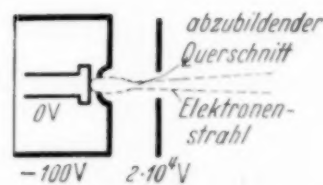


Fig. 2. Die Herstellung eines kleinen abzubildenden Querschnittes.

verhältnisse bestimmt. Je empfindlicher der zur Anwendung kommende Elektronenindikator ist, je kleiner der gewünschte Helligkeits- bzw. Schwärzungsumfang zu sein braucht und je kleiner das benötigte Auflösungsvermögen ist, mit desto größerer Abtastgeschwindigkeit kann gearbeitet werden.

Relativgeschwindigkeiten der Abtastung, wie sie heute bei dem Fernsehen zur Anwendung kommen und die eine unmittelbare und fortlaufende Sichtbarmachung der Objektschichtstruktur gestatten, sind bei dem heutigen Stand der Technik, wie theoretische Überlegungen und Experimente in gleicher Weise gezeigt haben, ausschließlich anwendbar, wenn das geringe Auflösungsvermögen von 10^{-3} mm beispielsweise bei der Betrachtung von Übersichtsbildern genügt.

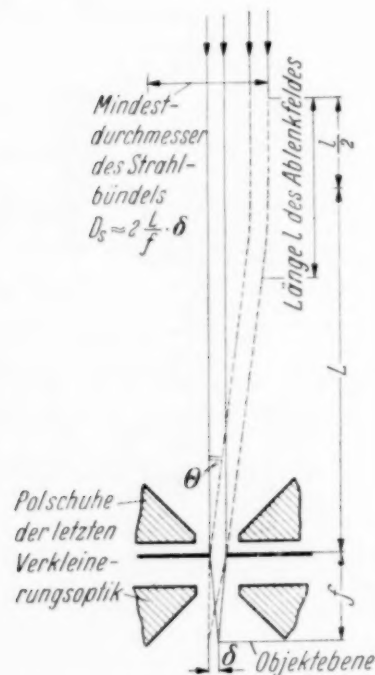


Fig. 3. Die Herstellung des Objektrasters.

$$\delta \approx f \cdot \theta \begin{cases} = f \cdot \frac{l}{3,37} \cdot \frac{\mathfrak{H}}{\sqrt{U}} & \text{magn. Ablenkfelder,} \\ = f \cdot \frac{l}{2} \cdot \frac{\mathfrak{E}}{U} & \text{elektr. Ablenkfelder.} \end{cases}$$

auf der Empfängerröhre bzw. des photographischen Materials der Aufnahmeeinrichtung stattfindet. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß eine ständige Kontrolle der Scharfeinstellung während der Aufnahme stattfinden kann.

Für höchstes Auflösungsvermögen müssen die Ablenkgeschwindigkeiten aus Intensitätsgründen noch weiter herabgesetzt werden. Die Herstellung des Rasters erfolgt dann zweckmäßig mit Hilfe einfacher, mechanisch gesteuerter Einrichtungen. Die Abtastzeit für das ganze Bild steigt gleichzeitig auf mehrere Minuten, ja sogar mehrere Stunden, je nach der Zahl der für das Bild gewünschten Bildpunkte.

Bei Ablenkung in nur einer Richtung gelingt eine fortlaufende, beispielsweise oszillographische Sichtbarmachung der Struktur einer Zeile der Objektschicht mit Bewegungsgeschwindigkeiten, die zwei bis drei Größenordnungen unter den Relativgeschwindigkeiten des Fernsehens liegen. Wie die weiter unten gebrachten Zahlenwerte zeigen, kann bei dieser Methodik die Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops bereits um eine Größenordnung übertroffen werden. Durch langsames Herüberführen der Abtastzeile über die Objektfläche und gleichzeitiges Photographieren der intensitätsgesteuerten Zeile auf dem Schirm einer als Empfänger dienenden Braunschen Röhre kann bei fortlaufender Sichtbarkeit der Struktur der einzelnen Zeilen die Struktur der Objektfläche photographiert werden. Hierzu ist es nur notwendig, daß synchron zur Bewegung der Sonde in Y-Richtung eine amplitudenrichtige Ablenkung der Zeilenlage

Belichtungszeiten der genannten Größe sind in der Physik bekanntlich nichts Ungewöhnliches, denn auch in der Praxis der Spektralanalyse, der Astrophotographie usw. sind längere Belichtungszeiten stets in Kauf genommen worden, wenn sie den einzigen Weg bildeten, um Einblick in sonst verschlossene Gebiete zu erhalten.

IV. Die verschiedenen Beleuchtungsarten. Die vorausgegangene Arbeit und die in ihr gegebenen Beziehungen zeigten, daß bei dem normalen Elektronenmikroskop nur mit Durchsicht und Hellfeldbetrieb ein hohes Auflösungsvermögen erreichbar ist. Demgegenüber gestattet das Elektronenrastermikroskop grundsätzlich die Erreichung des vollen Auflösungsvermögens bei allen Beleuchtungsarten, die bei dem Lichtmikroskop bekannt sind. Die Lage des Elektronenindikators gegenüber der Objektschicht ist in Fig. 4 für die verschiedenen Beleuchtungsarten schematisch dargestellt. Im Falle A der Fig. 4 kann im Gegensatz zum normalen Elektronenmikroskop die Apertur der Auffangfläche des Elektronenindikators durch Bemessung der Auffangfläche bzw. durch Zwischenschaltung einer Blende in weitesten Grenzen verändert werden.

Eine *Anpassung der Apertur an den von der Objektschicht abgehenden mittleren Winkel der räumlichen Streuung* ist möglich. Infolgedessen gelingt es, die Stromverluste durch die räumliche Streuung stets klein zu halten.

Wie Fig. 4 B zeigt, besteht weiter bei dem Rastermikroskop die Möglichkeit, den Hauptstrahl von der Fangelektrode fernzuhalten und nur die unterschiedlich gestreuten oder abgelenkten Elektronen an die Fangelektrode gelangen zu lassen.

Man könnte sogar daran denken, der Auffangfläche bzw. der Blende des Elektronenindikators solche Form zu geben, daß nur die Intensität vorgegebener Beugungsbilder registriert wird. Dieses Verfahren, das aus Intensitätsgründen besonders empfindliche Indikatoren verlangt, setzt selbstverständlich das Vorhandensein mikrokristalliner Objektelemente in der zu untersuchenden Objektschicht voraus.

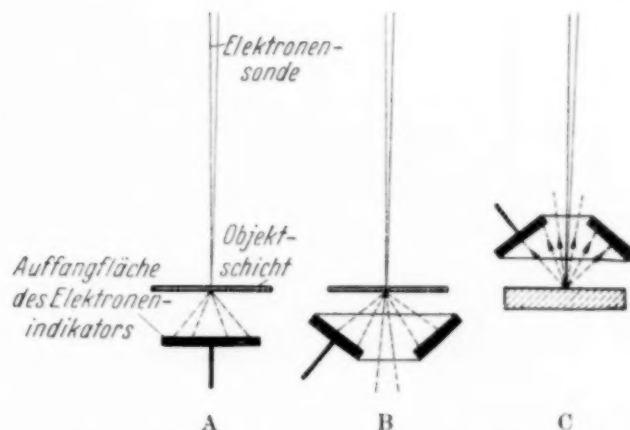


Fig. 4. Die verschiedenen Beleuchtungsarten des Elektronen-Rastermikroskops in schematischer Darstellung.
A Durchsicht Hellfeld, B Durchsicht Dunkelfeld,
C Aufsicht.

In Fig. 4 C ist die Hauptanordnung für die *Aufsichtsuntersuchung*¹⁾ von Objektoberflächen gezeichnet.

V. *Untersuchung von Objekten in Luft*. Das Prinzip des Rastermikroskops gestattet mit gutem Auflösungsvermögen die Untersuchung von Objekten, die sich an freier Luft befinden. Die Anordnung eines Objektschnittes auf der Tragfolie bei Untersuchung in Vakuum und bei Untersuchung in Luft ist in Fig. 5 für ein Beispiel gezeichnet. Bei Beobachtung an Luft dient die Tragfolie gleichzeitig als Lenard-Fenster. Im letzteren Falle wird das

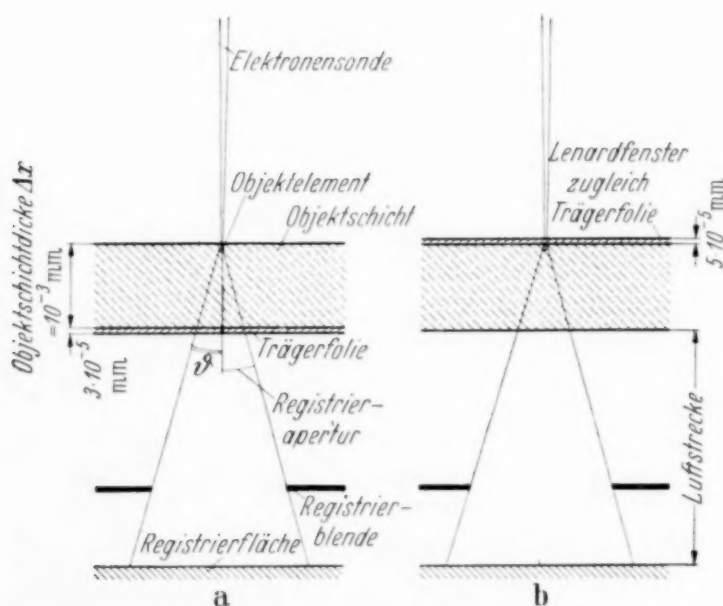


Fig. 5. Objektanordnung bei Untersuchung in Vakuum (a) und in Luft (b).
Beispiel maßstäblich für $U = 5 \cdot 10^4$ Volt, Objektschicht Al.

Auflösungsvermögen durch die räumliche Elektronenstreuung im Lenard-Fenster verringert. Die Größe dieses Fehlers ergibt sich quantitativ aus Fig. 6 der vorausgegangenen Arbeit. Sie wird bestimmt durch die Dicke des Lenard-Fensters. Den Zusammenhang zwischen Minstdicke und Durchmesser von Kollodiumhaut—Lenard-Fenster vermittelt Fig. 6. Die auf Grund von Messungen und Rechnungen gewonnene Kurve läßt eine Dicke von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mm als untere praktische Grenze erkennen. Für

¹⁾ Eine ähnliche Anordnung ist für die Sichtbarmachung grober Strukturen im Rahmen von Untersuchungen mit anderen Zielen schon früher benutzt worden: Vgl. die Arbeit: M. Knoll, Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Oberflächen, ZS. f. techn. Phys. **16**, 467, 1935 und die Abb. 7 der Arbeit: M. v. Ardenne, Über Versuche mit lichtempfindlichen Halbleiterschichten in Elektronenstrahlröhren, ZS. f. Hochfrequenztechnik, **50**, 145, 1937 sowie die dieser Veröffentlichung zugrunde liegende Deutsche Patentanmeldung L 84500 vom 20. September 1933.

diesen Wert besteht ein ausreichender Sicherheitskoeffizient, wenn der Durchmesser des Kollodiumfensters auf etwa 0,04 mm gebracht wird.

Trotzdem das Fenster damit bereits den Durchmesser feinsten Spinndüsen erreicht hat, ist es immer noch groß gegenüber der Rasterfläche. Auch bei den angegebenen Werten ist noch eine erhebliche, vom Atmosphärendruck abhängige Durchbiegung gegeben. Die Schwankungen der Objektlage bei Schwankungen des Atmosphärendruckes von 1% sind gerade noch klein genug, um innerhalb des Tiefenschärfenbereiches einer normalen Optik mit dem Öffnungsverhältnis 10^{-2} zu liegen.

Genauere Unterlagen über das bei Beobachtung an Luft zu erwartende Auflösungsvermögen vermittelt eine der weiter unten gegebenen Tabellen.

Selbstverständlich ist bei dem Arbeiten an Luft dafür zu sorgen, daß die Elektronen vor Erreichung der Auffangfläche keine wesentlichen Intensitäts- oder Energieverluste erfahren. Quantitative Unterlagen über die zulässigen Abstände zwischen Objektschicht und Auffangfläche für verschiedene Elektronengeschwindig-

keiten und verschiedene Absorptionen gibt die Darstellung Fig. 7. Die letztere zeigt, daß bei Spannungen oberhalb 10^4 Volt, die für die Untersuchungen an Luft wohl nur in Frage kommen, die erlaubten Maximalabstände aus mechanischen Gründen erreichbar sind.

Nachdem im vorstehenden das Prinzip des Elektronen-Rastermikroskops erläutert und die wichtigsten Ausführungsmöglichkeiten angedeutet worden sind, sollen in dem folgenden Abschnitt die Grenzen für das Auflösungsvermögen des Rastermikroskops besprochen werden. Mit Rücksicht auf die zitierte vorausgegangene Arbeit, die das gleiche Thema für das normale Elektronenmikroskop behandelt hat, kann sich der Verfasser darauf beschränken, an Hand der früheren Veröffentlichung nur auf die Unterschiede zwischen den Fehlern der beiden Mikroskoparten hinzuweisen.

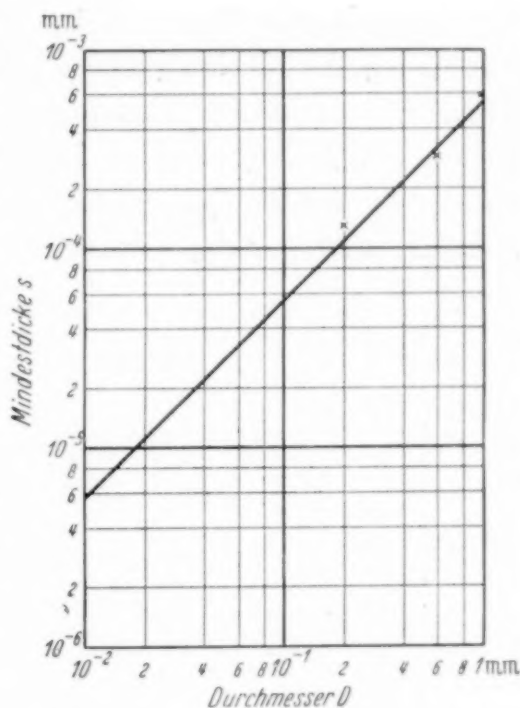


Fig. 6. Zusammenhang zwischen Mindestdicke und Durchmesser von Kollodiumhaut-Lenard-Fenstern.

$$\text{Theoretisch: } s = \frac{D \cdot y \cdot p}{200 \cdot K^*},$$

s = Mindestdicke in mm,

D = Durchmesser in mm,

y = Formfaktor $\approx 0,5$,

K_z = Zugfestigkeit in kg/mm²,

p = Druck in kg/cm² ≈ 1 ,

K_z = (gemessen) $\approx 4,5$ kg/mm².

*) Vgl. Hütte, Bd. II, S. 373.

B. Die Grenzen für das Auflösungsvermögen des Rastermikroskops.

1. Der Beugungsfehler. Die Größe des Beugungsfehlers bei dem Elektronen-Rastermikroskop läßt sich nach den gleichen Gesetzen unter Einsetzung der de Broglie-Wellenlänge berechnen, die in der Beugungstheorie des optischen Fernrohres maßgebend sind. Eine Darstellung hierzu bringt Fig. 8. Der Beugungsfehler hat angenähert die gleiche Größe wie der Beugungsfehler beim normalen Elektronenmikroskop und kann daher aus der Fig. 2 der vorausgegangenen Arbeit entnommen werden.

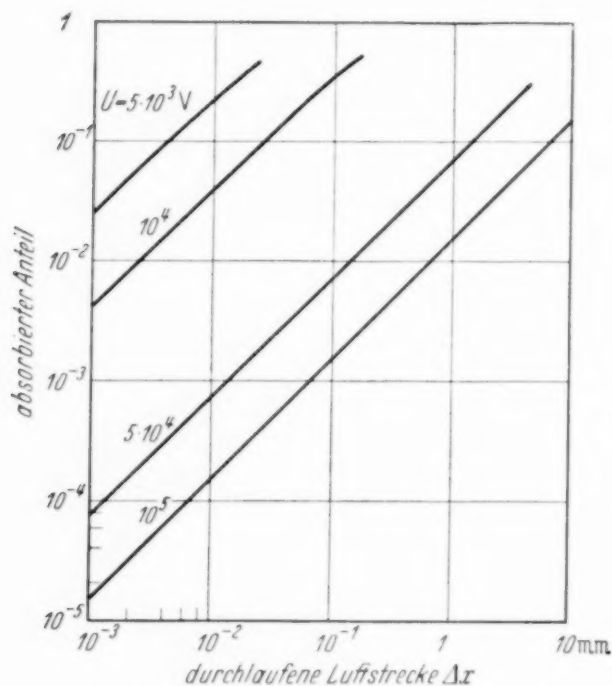


Fig. 7. Absorption von Elektronenstrahlen in Luft.
Absorptionskoeffizient nach Lenard.

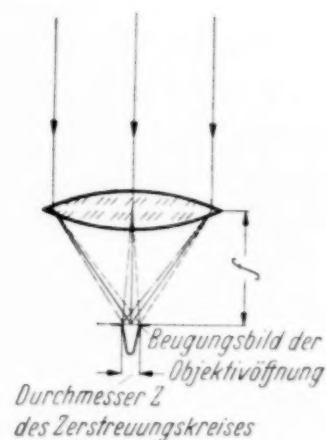


Fig. 8. Die Begrenzung des Auflösungsvermögens durch den Beugungsfehler.

Auflösungsbedingung:

$$d \cong \frac{Z}{2} = \frac{1,22 \cdot \lambda}{D \cdot f}$$

II. Der Raumladungsfehler. Eine Beeinflussung des elektronenoptischen Strahlenganges durch Raumladung ist an mehreren Stellen der Anordnung Fig. 1 denkbar. Von grundsätzlicher Bedeutung ist die Antwort auf die Frage, welcher kleinste Querschnitt bei den praktisch benutzten Öffnungsverhältnissen für verschiedene Beschleunigungsspannungen in Abhängigkeit von dem Sondenstrom erreichbar ist. Eine analoge Rechnung für Fernsehröhren wurde in Anlehnung an eine Untersuchung von Zworykin bereits in einer früheren Arbeit ¹⁾ durchgeführt. Es mag daher genügen, hier das Rechnungsergebnis für den Fall des Rastermikroskops mitzuteilen: Bei allen praktisch in Frage kommenden Voltgeschwindigkeiten der Elektronen tritt die Begrenzung des Auflösungsvermögens durch die Raum-

¹⁾ M. v. Ardenne, ZS. f. Hochfrequenztechnik **44**, 168, 1934.

ladung in der Sondenspitze erst bei Sondenströmen ein, die fast zehn Größenordnungen über den Stromwerten liegen, mit denen im praktischen Betriebe gearbeitet wird.

Diese enorme Reserve gerade an dieser Stelle des Strahlenganges ist deswegen von großer Bedeutung, weil nicht alle Elektronen an der Auftreffstelle Geschwindigkeiten von der Höhe der Beschleunigungsspannung aufweisen.

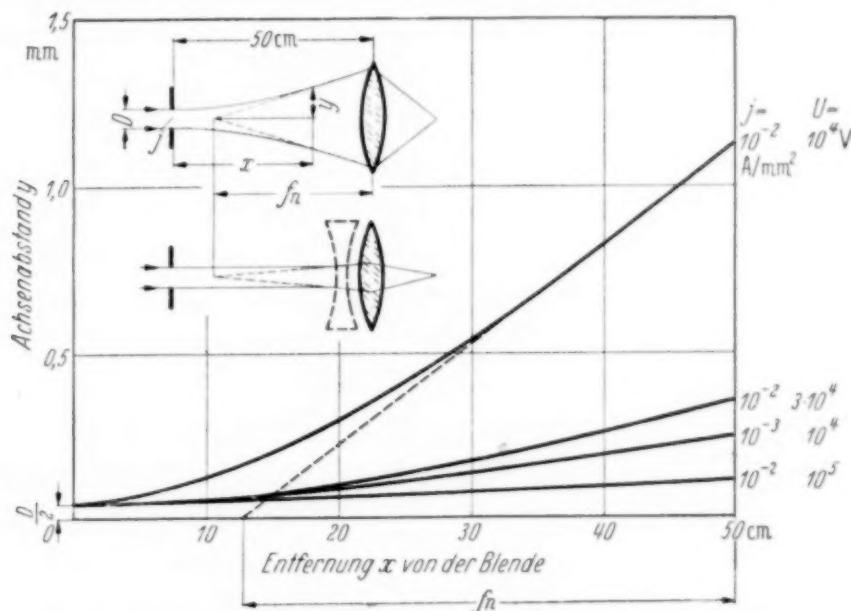


Fig. 9. Hilfskurven zur Bestimmung des Einflusses der Raumladung auf der Gegenstandsseite der ersten Verkleinerungsstufe.

y = Achsenabstand der Strahlbegrenzungsfläche *),

x = Entfernung von der Blende,

f_n = Brennweite der negativen Ersatzlinse,

a = Gegenstandsweite ohne Berücksichtigung der Raumladung,

$$\frac{a \cdot |f_n|}{a + |f_n|} = \text{wirksame Gegenstandsweite.}$$

*) Nach E. E. Watson, Phil. Mag. (7) 3, 849, 1927 und M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. 12, 604, 1932.

In diesem Zusammenhang sei vorweggenommen, daß Störungen durch Objektaufladung selbst bei den sehr viel höheren Strömen einer fernsehmäßigen Wiedergabe bisher experimentell nicht festgestellt werden konnten.

Ein weiterer Raumladungseinfluß tritt auf der Gegenstandsseite der Verkleinerungsoptiken bei dem Rastermikroskop ein (analog und entsprechend auf der Bildseite bei dem Elektronenmikroskop). Dieser Raumladungseinfluß, der nur auf der Gegenstandsseite der ersten Verkleinerungsoptik merkbar sein könnte, führt im wesentlichen zu einer Vergrößerung der gegenstandsseitigen Apertur und zu einer geringen Verkleinerung der Gegenstandsweite. Die letztere läßt sich durch Einführung einer negativen Ersatzlinse vor dem Objektiv abschätzen. Die Brennweite der Ersatzlinse kann aus den Kurven der Fig. 9 für den idealisierten Fall eines parallelen Anfangsstrahles abgelesen werden. Die Darstellung berücksichtigt nur die Randstrahlen. Für die weiter innen verlaufenden Elektronenbahnen nimmt der Betrag der negativen Brennweite zu. Dieser Unterschied bedingt einen Abbildungsfehler. Da die Verkürzung der Gegenstandsweite bei praktisch gegebenen Stromdichten bereits für die Randstrahlen prozentual wesentlich geringer ist, wie in Fig. 9 dar-

gestellt, führt dieser Fehler nur zu einer minimalen Streuung des Verkleinerungsverhältnisses und damit nur zu einer unmerklichen Vergrößerung des abgebildeten Querschnittes.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß ebenso wie bei dem Elektronenmikroskop auch bei dem Elektronenrastermikroskop eine merkliche Begrenzung des Auflösungsvermögens durch Raumladungseinflüsse nicht eintritt.

III. Der Öffnungsfehler. Für den Öffnungsfehler und die durch ihn und den Beugungsfehler bedingte Grenze des Auflösungsvermögens gilt das in Abschnitt III der vorausgegangenen Arbeit Gesagte. Hierbei ist ebenso wie früher vorausgesetzt, daß Intensitätsfragen bei der Fehlerbetrachtung unberücksichtigt bleiben können. In welchen Grenzen dies bei dem Elektronenrastermikroskop zulässig ist, wird in einem späteren Abschnitt gezeigt werden. — Bei den kleinen Spannungen des Rastermikroskops gelang es mit einem Aufwand von 1800 Amperewindungen Objektivbrennweiten von 1 mm zu verwirklichen (bei 20 kV). Außerdem konnte durch neue Polschuhformen ein weiterer Fortschritt erzielt werden. Der Öffnungsfehler ist damit fast eine Größenordnung kleiner als bei der günstigsten Kurve der Fig. 3 in der vorausgegangenen Arbeit. Trotzdem ist weiter unten der gleiche Öffnungsfehler eingesetzt, wie in den entsprechenden Tabellen der vorausgegangenen Arbeit, um den Einfluß der anderen Fehler bei dem Vergleich klarer heraustreten zu lassen.

IV. Der chromatische Fehler. Für die Berechnung des chromatischen Fehlers gilt die in dem entsprechenden Abschnitt der vorausgegangenen Arbeit gebrachte Darstellung. Durch den Fortfall des Einflusses der Geschwindigkeitsverteilung bei Elektronenstreuung im Objekt und in der Objektträgerfolie hat der chromatische Fehler bei dem Elektronenrastermikroskop nur eine untergeordnete Bedeutung.

Vorausgesetzt ist hierbei, daß die Spannungsquelle nicht wie bei dem Elektronenmikroskop auf 5 Volt genau, sondern auf 1 Volt genau konstant gehalten wird. Die erforderliche relative Stromquellenkonstanz ist jedoch beinahe die gleiche, da das *Rastermikroskop* im allgemeinen mit *geringeren Spannungen* betrieben wird als das Elektronenmikroskop. Kann die Konstanz der Spannungsquelle durch weitere Entwicklungsarbeiten auf Beträge gesenkt werden, die unterhalb der Streuung der Anfangsgeschwindigkeit der von Oxydkathoden emittierten Elektronen liegt, so könnte der chromatische Fehler grundsätzlich noch um einen Faktor 5 gegenüber den Werten gesenkt werden die in den Tabellen über den Gesamtfehler angegeben sind.

V. Der Fehler durch räumliche Elektronenstreuung. Bei Anordnung der zu untersuchenden Objektelemente an der Oberfläche der Objektschicht, wie dies die schon besprochene Fig. 5a zeigt, kann der Fehler durch räum-

liche Elektronenstreuung für den Fall des Vakuumbetriebes völlig vernachlässigt werden. Bei der Beobachtung innerer Objektschichten geben die Kurven Fig. 6 der vorausgegangenen Arbeit quantitative Unterlagen über die Größe dieses wichtigen Fehlers. Die Rücksichtnahme auf diesen Fehler zwingt zum Arbeiten mit höheren Anodenspannungen, wenn innere Objektschichten betrachtet werden sollen. *Auch mit dem Rastermikroskop wird man nur solche Objektschichten von Objektschnitten mit voller Schärfe untersuchen können, die innerhalb der Streu-Schärfentiefe liegen.*

Unvermeidbar ist dieser Fehler bei der Beobachtung von Objekten, die sich an Luft befinden. Die räumliche Streuung im Lenard-Fenster bedingt hier eine unüberwindliche Grenze, die jedoch bei dem schon genannten Minimalwert für die Lenard-Fenster-Dicke in einer Größenordnung liegt, die, wie die unten auf einer der Tabellen genannten Zahlen zeigen, noch durchaus in Kauf genommen werden kann.

VI. Der Fehler durch magnetische Störfelder. Das Rastermikroskop besitzt gegen solche magnetischen Feldstärkenänderungen, deren mittlere Periode in der Größenordnung der Integrationszeit für das Bildelement liegt oder deren Periode kleiner ist als die Integrationszeit, etwa die gleiche Empfindlichkeit wie das Elektronenmikroskop. Für die Begrenzung des Auflösungsvermögens durch Wechselfelder gilt daher das in Abschnitt VI der vorausgegangenen Arbeit Gesagte. Die Fehlergröße selbst ist aus der diesem Abschnitt zugeordneten Fig. 7 der früheren Arbeit unter Umrechnung auf den benutzten Anodenspannungswert und die gegebene Objektbrennweite zu entnehmen. Ist die mittlere Periode der Feldstärkenschwankung groß gegen die Integrationszeit — dieses ist beispielsweise fast immer zutreffend für die langsamen Schwankungen des erdmagnetischen Feldes —, so ist nicht eine Unschärfe, sondern eine Verzerrung der Bildstruktur die Folge. Diese Verzerrung ist ebenso wie die Verringerung des Auflösungsvermögens bei dem normalen Elektronenmikroskop durch hervorragende magnetische Abschirmung der empfindlichen Zonen des Strahlenganges zu vermeiden.

VII. Der Gesamtfehler. Unter den Annahmen der Tabelle 1, die in allen wesentlichen Größen übereinstimmen mit den Annahmen der analogen Tabelle in der vorausgegangenen Arbeit, ergeben sich die in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellten Einzel- und Gesamtfehler. Bei Anwendung eines kurzbrennweitigen Objektivs (vgl. Abschnitt B III) sind entsprechende und wesentlich günstigere Zahlenwerte bei allen Abbildungsfehlern einzusetzen.

Tabelle 1. Annahmen für Durchstrahlungs-Hellfeld-Betrieb.

f	= Objektivbrennweite	= 5 mm
D	= Wirksame Objektivöffnung	= 0,05 mm
D/f	= Öffnungsverhältnis	= 10^{-2} mm
ΔU	= Spannungsschwankung	= 1 Volt
$\Delta x_1 + \Delta x_2$	= Dicke von Trägerfolie und Objektschicht \ll	Eindringtiefe
Δx_3	= Dicke des Objektschnittes (spez. Gew. 1)	= 10^{-3} mm
Δx_4	= Minimaldicke eines Lenard-Fensters (spez. Gew. 1,6).	= $5 \cdot 10^{-5}$ mm

Abgebildete Objektschicht nahe der dem Objektiv zugewandten Oberfläche.

Ein Vergleich der Tabelle 2 mit der Tabelle 3 der vorausgegangenen Arbeit ist besonders aufschlußreich, da in beiden Fällen die Untersuchung von 10^{-3} mm starken Mikrotomschnitten zugrunde gelegt ist.

Tabelle 2. Eigenschaften des Rastermikroskops für Durchsicht-Hellfeld-Vakuum-Betrieb¹⁾.

Eigenschaften	$U = 5 \cdot 10^3$	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^5 Volt
Beugungsfehler . .	$2 \cdot 10^{-6}$ mm	$1,5 \cdot 10^{-6}$ mm	$5 \cdot 10^{-7}$ mm	$4 \cdot 10^{-7}$ mm
Raumladungsfehler .	$< 10^{-7}$ „	$< 10^{-7}$ „	$< 10^{-7}$ „	$< 10^{-7}$ „
Öffnungsfehler . . .	$2 \cdot 10^{-6}$ „	$2 \cdot 10^{-6}$ „	$2 \cdot 10^{-6}$ „	$2 \cdot 10^{-6}$ „
Chromatischer Fehler	$4 \cdot 10^{-6}$ „	$2 \cdot 10^{-6}$ „	$4 \cdot 10^{-7}$ „	$2 \cdot 10^{-7}$ „
Störfeldfehler . . .	unbestimmt	unbestimmt	unbestimmt	unbestimmt
Auflösungsvermögen	$d = 5 \cdot 10^{-6}$ mm	$3 \cdot 10^{-6}$ mm	$2 \cdot 10^{-6}$ mm	$2 \cdot 10^{-6}$ mm

Tabelle 3. Eigenschaften des Rastermikroskops für Durchsicht-Hellfeld-Luft-Betrieb.

Eigenschaften	$U = 10^4$	$5 \cdot 10^4$	10^5 Volt
Beugungsfehler	$1,5 \cdot 10^{-6}$ mm	$5 \cdot 10^{-7}$ mm	$4 \cdot 10^{-7}$ mm
Raumladungsfehler	$< 10^{-7}$ „	$< 10^{-7}$ „	$< 10^{-7}$ „
Öffnungsfehler	$2 \cdot 10^{-6}$ „	$2 \cdot 10^{-6}$ „	$2 \cdot 10^{-6}$ „
Chromatischer Fehler . .	$2 \cdot 10^{-6}$ „	$4 \cdot 10^{-7}$ „	$2 \cdot 10^{-7}$ „
Streufehler	$2 \cdot 10^{-5}$ „	$4 \cdot 10^{-6}$ „	$2 \cdot 10^{-6}$ „
Störfeldfehler	unbestimmt	unbestimmt	unbestimmt
Auflösungsvermögen . . .	$d = 2 \cdot 10^{-5}$ mm	$5 \cdot 10^{-6}$ mm	$3 \cdot 10^{-6}$ mm

VIII. Die Grenzen für die Kontraststeuerung. Die quantitativen Unterlagen für die Beurteilung der Verhältnisse, die die Kontraststeuerung durch das Gegenstandselement bestimmen, finden sich in dem Abschnitt VIII der vorausgegangenen Arbeit und insbesondere in den zugeordneten Fig. 9 und 10. Die Kurvenschar für das große Öffnungsverhältnis 10^{-1} , das bei

¹⁾ Bei Untersuchung von 10^{-3} mm Mikrotomschnitten gelten die gleichen Werte, nur sind sie erst bei etwa $U > 1,5 \cdot 10^4$ Volt realisierbar.

dem normalen Elektronenmikroskop mit Rücksicht auf das Auflösungsvermögen nicht anwendbar ist, wurde in der früheren Arbeit schon im Hinblick auf die Verhältnisse bei dem Rastermikroskop eingetragen. Für noch größere Auffangaperturen, die bei dem Rastermikroskop ohne weiteres möglich sind, ist zu beachten, daß eine Verflachung der Kurven für Intensitätsmodulation durch räumliche Elektronenstreuung eintritt, sobald die Streuwinkel nicht mehr klein gegen 90° sind. Bei sehr großen Streuwinkeln, d. h. sobald die Objektschichtdicke sich dem Wert der Eindringtiefe nähert, tritt an die Stelle der Intensitätssteuerung durch Elektronenstreuung die Intensitätsmodulation durch Absorption. Das Rastermikroskop gestattet daher noch in denjenigen Bereichen der Kurven Fig. 9 der vorausgegangenen Arbeit zu arbeiten, in denen das normale Elektronenmikroskop mit Rücksicht auf den chromatischen Fehler nicht mehr arbeitsfähig ist. *Durch Bemessung des Aperturwertes der Auffangvorrichtung und durch Bemessung der Beschleunigungsspannung hat man es bei dem Rastermikroskop völlig in der Hand, sich auszuwählen, ob der Intensitätsmodulation durch die Elektronenstreuung oder durch die Elektronenabsorption der Vorzug gegeben wird.*

Im praktischen Betriebe hat sich auch das Arbeiten mit Modulation durch Elektronenabsorption bei an die mittlere Objektschichtdicke angepaßter Anodenspannung gut bewährt. Beispielsweise konnte, ohne Anwendung einer Aperturblende der Auffangvorrichtung durch $0,3 \mu$ starke Bakterien, die auf einer Kollodiumhaut aufgetrocknet waren, bei 15000 Volt eine fast völlige Aussteuerung der Gradationskurve der photographischen Schicht erreicht werden, während bei 20000 Volt und genau dem gleichen Objekt die Schwärzungsunterschiede nur schwach erkennbar waren.

Bei energieempfindlichen Elektronenindikatoren, beispielsweise bei der photographischen Intensitätsaufzeichnung bietet ein Arbeiten auf den stärker geneigten Teilen der Kurven Fig. 9 der vorausgegangenen Arbeit trotz der sich ergebenden Stromverluste oft praktische Vorteile, da infolge der gleichzeitig stattfindenden Steuerung der Elektronenzahl und der Elektronengeschwindigkeiten eine besonders starke Kontraststeuerung durch Dicken- oder Dichtenunterschiede stattfindet.

Die vorstehenden Zeilen lassen erkennen, daß bei dem Rastermikroskop im Gegensatz zum Elektronenmikroskop eine künstliche Verstärkung des Kontrastes auf Kosten der Intensität möglich ist.

Für diese Kontrastverstärkung bestehen im Prinzip noch eine Reihe weiterer Wege (Streumodulation bei Dunkelfeldbetrieb, Wechselstromverstärker zwischen Auffang- und Schreibvorrichtung).

Wie weit eine künstliche Kontrastverstärkung auf Kosten der Intensität zulässig ist, hängt von der Empfindlichkeit der Indikationsmittel und der Intensität der Elektronensonde ab.

C. Intensitätsfragen und Auflösungsvermögen.

I. Die Intensität der Elektronensonde. Bisher wurde vorausgesetzt, daß die Intensität der Elektronensonde genügt, um trotz des stets vorhande-

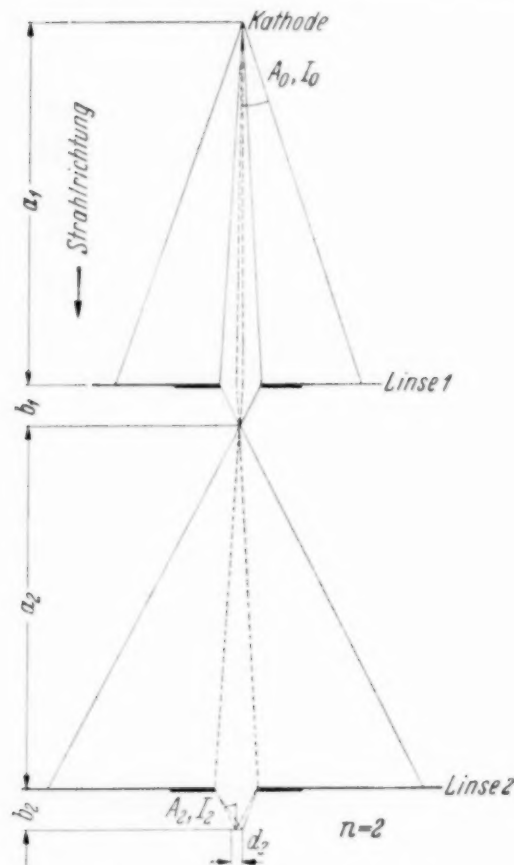


Fig. 10. Die für die Stromstärke der Elektronensonde maßgebenden Größen.

$$I_n = \left(\frac{A_n}{A_0}\right)^2 \cdot V^2 \cdot I_0,$$

$$= \left(\frac{A_n}{A_0}\right)^2 \cdot \frac{\pi}{4} d_n^2 \cdot j_0,$$

A_0 = Apertur der Elektronenstromquelle,

J_0 = Anfangsstrom, emittiert in den zu A_0 gehörigen Raumwinkel,

j_0 = Stromdichte der Kathode,

A_n = bildseitige Apertur der n -ten Verkleinerungslinse,

I_n = Strahlstrom durch die n -te Linse,

d_n = Auflösungsvermögen der n -ten Linse,

$$V = V_1 \cdot V_2 \cdots V_n = \frac{b_1}{a_1} \cdot \frac{b_2}{a_2} \cdots \frac{b_n}{a_n}$$

= Gesamtverkleinerung.

nen Schwankungspegels (Zusammensetzung der Elektronenströmung aus Elementarquanten, Dunkelstromschrotpegel von Sekundäremissionsverstärkern, Wärmegeräuschpegel von Widerständen und Verstärkerröhrenrauschen) eine sichere und ausreichend umfangreiche Steuerung der Kontrastwerte zu ermöglichen. Wie weit es gelingt, diese Voraussetzung zu erfüllen, hängt von der spezifischen Emission der Kathode, von dem Aperturwert der Elektronenstromquelle, von dem den Tabellen zugrunde gelegten Öffnungsverhältnis der letzten Verkleinerungsoptik einerseits, sowie von der meist durch den Schwankungspegel bestimmten Grenzemfindlichkeit der Indikationseinrichtung und der auf das Bildelement entfallenden Integrationszeit andererseits ab.

Die für die Intensität der Elektronensonde maßgebende Beziehung, die in einfacher Weise aus der Theorie von Elektronenstrahlröhren hergeleitet ist, findet sich in Fig. 10 angegeben und durch eine schematische Darstellung erläutert. Durch Einsetzen der in der vorausgegangenen Arbeit gebrachten Formel für den Öffnungsfehler in diese Beziehung

gelangt man zu der zusammenfassenden Fig. 11. Diese Abbildung zeigt, daß für die angegebenen der Praxis entnommenen Parameter die oben erwähnte Voraussetzung als erfüllt angesehen und das Intensitätsproblem vernachlässigt werden kann, wenn für ein Auflösungsvermögen von 10^{-5} mm ein Elektronenindikator zur Verfügung steht, der durch einen Elektronenstrom von $5 \cdot 10^{-13}$ Amp. einen ausreichenden Helligkeits- oder Schwärzungsumfang sicherstellt. Bei einem Auflösungsvermögen von $2 \cdot 10^{-6}$ mm verringert sich dieser Stromwert auf etwa 10^{-14} Amp. Daß verschiedene bekannte Elektronenindikatoren die nach vorstehenden Ausführungen erforderliche Empfindlichkeit bei Integrationszeiten der Größenordnung 10^{-2} bis 1 sec für das Bildelement aufweisen, wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

II. Verschiedene Elektronenindikatoren und ihre Grenzempfindlichkeit. Zur Bestimmung der Zahl bzw. der Energie der durch die Objektstruktur gesteuerten Elektronen kommen grundsätzlich alle bekannten Elektronenindikatoren in Frage. Beispielsweise können Fangelektrodenanord-

nungen in Verbindung mit Elektronenröhrenverstärkern, bildtelegraphischen Empfängern oder Elektronenstrahlbildschreibanordnungen benutzt werden.

Eine Berechnung über die Grenzempfindlichkeit bei mit Röhrenverstärkern arbeitenden Anordnungen hat gezeigt, daß für einen Sondenstrom von 10^{-14} Amp. die Integrationszeit je Bildpunkt auf etwa 1 sec gebracht werden muß, damit ein Kontrastumfang 1:10 gesichert bleibt. Hierbei ist eine Kapazität von $3 \mu\mu\text{F}$ angenommen, die nur bei Dezimeterwellen-Knopfröhren und entsprechend kleinen Auffangelektroden (Auffangfläche $< 1 \text{ mm}^2$) praktisch zu verwirklichen ist.

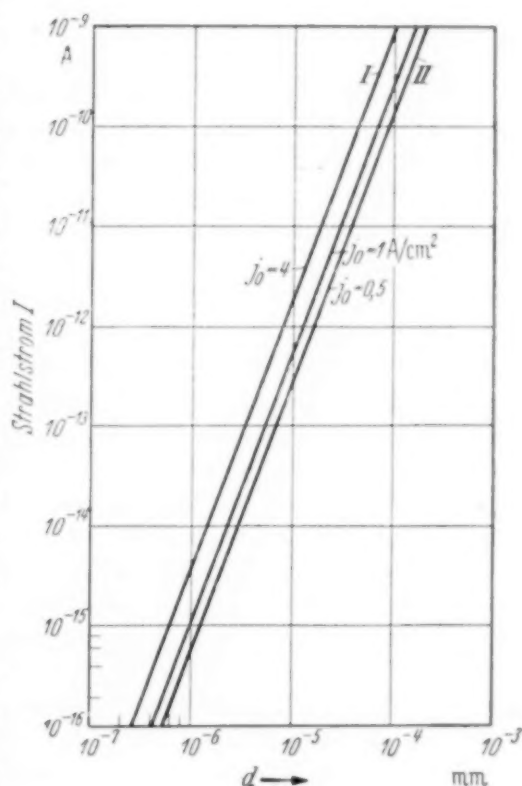


Fig. 11. Zusammenhang zwischen registrierbarer Sondenstromstärke und der durch den Öffnungsfehler allein bedingten Grenze des Auflösungsvermögens für verschiedene spezifische Kathodenemissionen.

Kurve I = stark überheizte Wolframkathode;
Kurve II = normale Oxydkathode.

$$I = \frac{\pi}{4} \cdot \left(\frac{A_n}{A_0} \right)^2 \cdot j_0 \cdot d^2.$$

Parameter:

$$A_n = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d}{0,35 \cdot f} \right)^{1/3}; f = 1 \text{ mm},$$

$$A_0 = 0,02.$$

Eine günstigere Sachlage besteht bei Anwendung mehrstufiger Sekundäremissionsverstärker, bei denen der in dem letzten Beispiel das Ergebnis bestimmende Rauschpegel durch das Widerstandsrauschen völlig fortfällt.

Die Grenzemfindlichkeit des Sekundäremissionsverstärkers ist durch die Größe des Dunkelstromes der Auffangkathode bedingt, und zwar muß der durch den Sondenstrom ausgelöste Sekundärstrom mindestens zehnmal so groß sein wie der Dunkelstromwert. Ist dieser Bedingung genügt, so spielt die für das einzelne Bildelement gegebene Abtastzeit keine Rolle, bis die Zeiten so kurz werden, daß die Zusammensetzung des Sondenstromes aus den Elementarquanten sich störend bemerkbar macht. Bei Sondenströmen von beispielsweise 10^{-14} Amp. dürfte dieses von Bildelementseiten unter 10^{-3} sec ab der Fall sein. Dieser Mindestwert für die Elementabtastzeit würde immerhin schon eine fortlaufende Sichtbarmachung von Objektzeilen gestatten. — Der Dunkelstrom einer Sekundäremissionskathode hängt ab von der Art der benutzten Photoschicht (Lage ihrer langwelligen Grenze, von der Größe ihrer Fläche und ihrer Temperatur). Aus einer Arbeit von Schulze¹⁾ folgt, daß bei Anwendung von nicht bis in das Infrarotgebiet sensibilisierter Kathoden in den ersten Stufen und unter praktisch gegebenen und realisierbaren Verhältnissen ($T \approx 20^\circ \text{C}$) mit einem Dunkelstromwert von etwa 10^{-17} Amp./mm² gerechnet werden muß. Eine Grenze für die Auffangfläche ist gegeben durch die Größe des Zerstreuungskreises des Sondenstrahles in der Ebene der Auffangfläche. Praktisch wird man bei dem Sekundäremissionsverstärker die wirksame Auffangfläche nicht unter die Größenordnung von etwa 0,1 mm² senken können. Man sieht, daß die Grenzemfindlichkeit der Anordnung mit Sekundäremissionsverstärker etwa bei 10^{-16} bis 10^{-17} Amp. liegt.

Da Sekundäremissionsverstärker komplizierte Gebilde darstellen, deren Kathodenoberflächen in den heutigen Ausführungsformen gegen zeitweisen Zutritt von Luft empfindlich sind, dürfte es notwendig sein, die erste Kathode des Sekundäremissionsverstärkers durch ein Lenard-Fenster (Durchmesser z. B. 0,1 mm) vom Objektraum zu trennen.

Wird auf eine bildmäßige Sichtbarmachung der Objektstruktur verzichtet und soll das Objekt punktweise und dafür mit besonders großem Auflösungsvermögen abgetastet werden, so kommen Zählrohranordnungen nach Geiger für die Sondenstrommessung in Frage oder auch Elektrometeranordnungen, bei denen dann der Spannungsanstieg an der hochisolierten Kapazität der Auffangelektrode in bestimmten Zeiträumen zu messen wäre.

Besondere Vorteile bietet, wie gleichzeitig von v. Borries und dem Verfasser erkannt wurde, die Anwendung photographischer Schichten zur Intensitätskontrolle bei dem Rastermikroskop. Die photographische Registrierung hat nicht nur den Vorzug hoher Empfindlichkeit, sowie den für das Rastermikroskop wichtigen Vorteil, daß sie auf die Energie des Elek-

¹⁾ R. Schulze, ZS. f. Phys. **90**, 66, 1934, Fig. 4.

tronenstromes anspricht, sondern bietet darüber hinaus in geeigneten, überraschend einfachen Anordnungen die Möglichkeit, unmittelbar ein Bild des zu untersuchenden Objekts zu erhalten. Praktisch wichtig ist, daß bei Anwendung der photographischen Registrierung der Aufwand für Verstärkereinrichtungen und steuerbare Lichtquellen in Fortfall kommt.

Eine quantitative Unterlage über die Empfindlichkeit der photographischen Elektronenindikation liefert die Darstellung Fig. 12¹⁾. Man erkennt, daß die Empfindlichkeit in starkem Maße von der Seitenlänge des exponierten Flächenelements abhängt. Bei gegebener räumlicher Elektronenstreuung wird die Seitenlänge des exponierten Flächenelements bestimmt durch den Abstand zwischen Objektschicht und photographischer Schicht. Ihr Minimalwert hängt damit von den mechanischen Toleranzen bei der Bewegung

der photographischen Schicht ab. Eine Grenze bildet schließlich die unterschiedliche Dicke der photographischen Schicht selbst.

Eine starke Verringerung des Schreibfleckdurchmessers bei gegebenem Abstand konnte durch Ausnutzung der Doppelfokussierung bei größerer Linsendicke erzielt werden. Bei geeigneter Ausgestaltung des auf der Registrierseite liegenden Polschuhes ließ sich der zweite, durch die Streuung am Objekt etwas verwaschene Schnittpunkt in die Nähe der Registrierebene legen. Bei einem Abstand Objektschicht–photographische Schicht von zur Zeit etwa 0,6 mm konnte auch bei Absorptionsmodulation ein mittlerer Schreibfleckdurchmesser von nur 0,02 mm erhalten werden. Das diesem Schreibfleck zugeordnete Bildformat hat Briefmarkengröße.

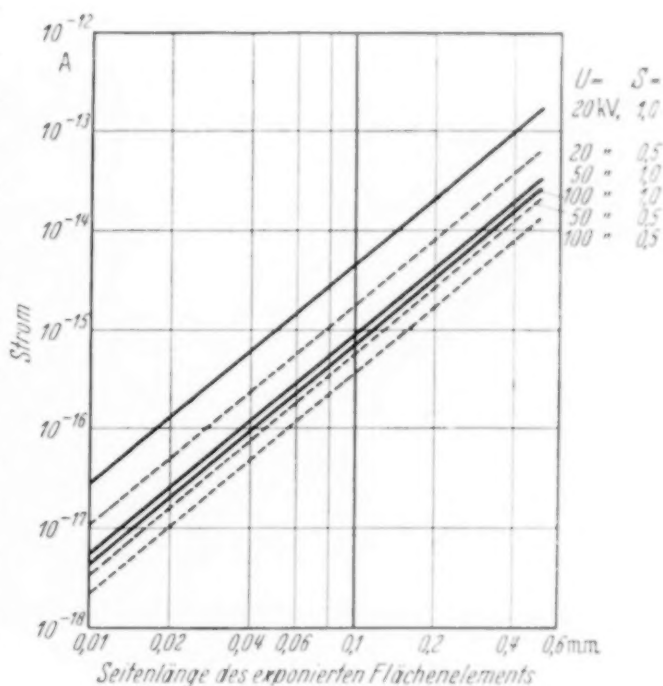


Fig. 12. Erforderlicher Strom bei photographischer Registrierung von Elektronen mit der Schwärzung $S=1$ und $S=0.5$ als Funktion der exponierten Fläche für die Belichtungszeit 1 Sek. (photographisches Material: Agfa Isochromfilm).

¹⁾ Extrapoliert nach: B. v. Borries u. M. Knoll, Phys. ZS. **35**, 279, 1934, Fig. 1 (a) und Fig. 4 (B, D).

Eine weitere Grenze, die unter 10^{-2} mm liegt ¹⁾, ist durch die Körnigkeit empfindlicher Photoschichten gegeben. Bei einer Seitenlänge des exponierten Flächenelements von 0,02 mm, bei einer Schwärzung von $S = 0,5$ und einer Anodenspannung von etwa 20000 Volt muß, wie Fig. 12 zeigt, bei 1 sec Integrationszeit der Rasterstrom 10^{-16} , bzw. bei 0,01 sec Integrationszeit 10^{-14} Amp. betragen. In Wirklichkeit ist mit noch



Fig. 13A. Rastermikrobild von ZnO-Kristallen.

Bilddaten: Spannung 23 kV. $f = 1$ mm (Öffnungsverhältnis $3 \cdot 10^{-2}$ mm), Registrierzeit 20 Min. Vergrößerung des Originals 8000. Auflösungsvermögen in Zeilenrichtung $\approx 4 \cdot 10^{-5}$ mm. Kollodiumträgerfolie $3 \cdot 10^{-5}$ mm stark. Helligkeitsmodulation durch Absorption.

günstigeren Zahlenwerten zu rechnen, da der Darstellung eine ältere Agfa-Isochromschicht zugrunde liegt, die durch den neuesten Stand der photographischen Technik weit überholt ist.

Durch vorstehende Betrachtungen ist nachgewiesen, daß bei Bildern mit geringer Bildpunktzahl, die trotzdem bei entsprechend kleinem Ausschnitt aus der Objektfläche das volle Auflösungsvermögen wiedergeben, eine Begrenzung des Auflösungsvermögens aus Intensitätsgründen nicht mehr stattfindet. Auch bei Bildern von der Güte modernster Fernsehbilder (160000 Bildpunkte) gelingt es, die Begrenzung noch zu vermeiden, ohne daß die Gesamtabtastzeit kritisch hohe Werte erreicht.

Im Zusammenhang mit dem Intensitätsproblem steht auch die Frage der Objektbelastung, die bei den bisherigen Versuchen mit dem Elektronenmikroskop normaler Bauart Bedeutung erlangt hat. Praktische Versuche, die

¹⁾ Vgl. den Abschnitt H. Kienle, Photographische Photometrie. Handb. d. Experimentalphysik Bd. 26, S. 744. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1937.

zur Entscheidung dieser Frage mit Sondenströmen von 10^{-10} Amp. durchgeführt worden sind, ließen trotz ihres punktförmigen Angriffes auf das Objekt keine mit Lichtmikroskopen erkennbaren Strukturveränderungen des Objekts entstehen. Offenbar ist die Ableitung durch die umliegenden Objektelemente so wirksam, daß selbst bei ruhender Elektronensonde die Belastung des Objektelements unschädlich bleibt. Bei den um viele Größenordnungen kleineren Strömen des praktischen Betriebes und bei Bewegung der Elektronensonde (Verteilung der Energie auf größere Flächen) sind kritische Belastungen nicht zu erwarten.

Eines der ersten mit dem Rastermikroskop bei photographischer Registrierung erhaltenen Bilder ist in Fig. 13 A wiedergegeben. Zum Vergleich

ist in Fig. 13 B mit dem gleichen angegebenen Maßstab ein lichtmikroskopisches Bild (2 mm Apochromat, $A = 1,4$) von den gleichen Zn O-Kristallen gebracht. Während bei dem lichtmikroskopischen Bild das Auflösungsvermögen etwa $2 \cdot 10^{-4}$ mm beträgt, und die Helligkeitswerte durch Beugungs- und Brechungsercheinungen stark verfälscht sind, gibt das rastermikroskopische Bild in Zeilenrichtung ein Auflösungsvermögen von etwa $4 \cdot 10^{-5}$ mm und definierte Helligkeitswerte. Das Bild soll nur ein vorläufiges Beispiel für

die experimentelle Durchführung sein und erreicht bei weitem noch nicht die in dieser Arbeit aufgezeigten Grenzen. Einen mikrophotographischen Ausschnitt des Zeilenrasters der Fig. 13 A mit Helligkeitsmodulationen zeigt Fig. 14. Das Gesamtbild ist im Gegensatz zu diesem, der Originalregistrierung entsprechenden Bild zur Kontrasterhöhung in photographischer Umkehrung gebracht. Aus dem vergrößerten Bildausschnitt ist das Auflösungsvermögen in Zeilenrichtung und der tatsächliche Bildelementdurchmesser bei verschiedenen Modulationen abzulesen.

Über praktische Ausführungsformen des Elektronenrastermikroskops, die mit Unterstützung der Siemens-Halske-A.-G. im Laufe des Jahres 1937

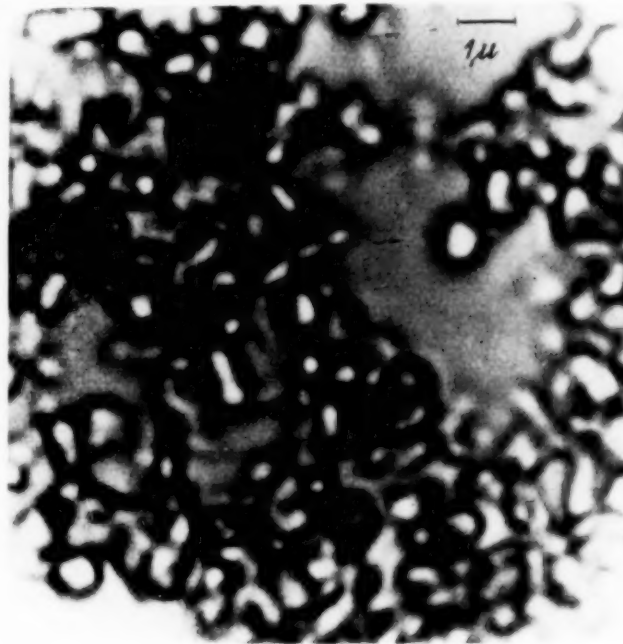


Fig. 13 B. Lichtmikroskopisches Bild der gleichen Kristalle.

Bilddaten: 2 mm Apochromat, Ölimmersion, $A = 1,4$. Gleicher Vergrößerungsmaßstab. Auflösungsvermögen $\approx 2 \cdot 10^{-4}$ mm.

entstanden sind, sowie über die erzielten praktischen Ergebnisse und Bilder wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Zusammenfassung. Über ein neues Prinzip elektronenmikroskopischer Abbildung wird berichtet, bei dem der durch unterschiedliche Abbremsung der Elektronen im Objekt hervorgerufene chromatische Fehler in Fortfall kommt. Das beschriebene Prinzip gestattet daher die Untersuchung auch

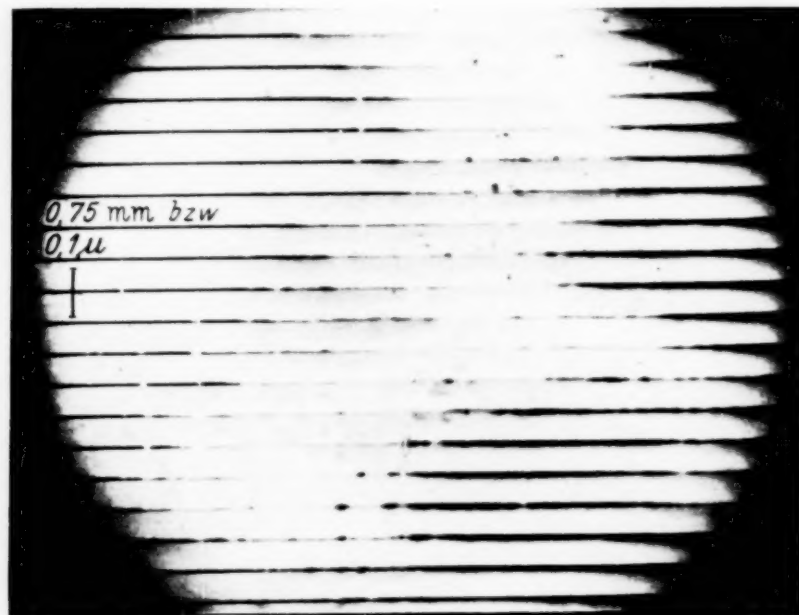


Fig. 14. Mikroskopische Aufnahme eines Teiles des Zeilenrasters mit Helligkeitsmodulationen.

stärkerer Objektschichten mit dem vollen Auflösungsvermögen und ermöglicht die Beobachtung von Objekten, die sich an Luft befinden. Das Prinzip beruht darauf, daß eine mit Hilfe mehrerer elektronenoptischer Verkleinerungsstufen hergestellte Elektronensonde äußerster Feinheit nach Art eines Fernsehrasters über die zu untersuchende Objektfläche geführt wird. Mit Hilfe besprochener Elektronenindikatoren wird die Steuerung der Sonden-elektronen durch das Objektelement dazu benutzt, um die Feinstruktur der untersuchten Objektschicht bildmäßig wiederzugeben.

Untersuchung des diffusen Fluoreszenzspektrums von Ionen Seltener Erden in Lösung und im Kristall*).

Von **P. C. Mukherji** in Calcutta.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1938.)

Die Fluoreszenz der Ionen La^{+++} , Ce^{+++} , Pr^{+++} , Nd^{+++} wird in Lösung, und der Ionen La^{+++} und Ce^{+++} auch im Kristall untersucht. Die Entstehung der auftretenden diffusen Banden wird diskutiert.

Einführung. Bei den vier Ionen von Sm, Eu, Tb und Dy beobachteten Tomaschek und Deutschbein¹⁾ mit reinen Präparaten scharflinige Fluoreszenzspektren, die sehr ähnlich sind ihren schon früher von den gleichen Verfassern behandelten Phosphoreszenzspektren. Gobrecht²⁾ untersuchte vor kurzem die Fluoreszenzspektren der Ionen Seltener Erden im Infrarot; seine Ergebnisse zeigen, daß linienartige Fluoreszenz nur im Falle jener obigen Ionen auftritt. Bei Ionen von anderen Seltenen Erden beobachtete er keine Emission im Ultrarot. Außer den scharflinigen Fluoreszenzspektren der vier obenerwähnten Ionen berichtet Tomaschek das Vorhandensein von breiten diffusen Fluoreszenzbanden im nahen Ultraviolett bei Ionen wie Er^{+++} , Pr^{+++} und Nd^{+++} . Da sie jedoch in keiner Weise mit den scharfen Absorptionsspektren dieser Ionen in Zusammenhang zu stehen scheinen, wurde ihr Studium aufgegeben. Breite, diffuse Ultraviolettabsorptionsbanden sind zwar bis jetzt schon in den Fällen Ce^{+++} , Pr^{+++} , Nd^{+++} und Yb^{+++} ^{3,4,5)} bekannt, jedoch scheint es interessant zu untersuchen, ob irgendein Zusammenhang zwischen den breiten diffusen Emissions- und Absorptionsbanden besteht. In der vorliegenden Arbeit wird es daher unternommen, diese diffusen Fluoreszenzspektren von Ionen der Lanthangruppe der Seltenen Erden vollständiger zu untersuchen und ihren Ursprung so weit wie möglich durch das Studium ihrer Ultraviolett-Absorptionsspektren zu klären.

*) Die experimentellen Ergebnisse wurden am 18. Dezember 1936 der Indian Physical Society vorgetragen.

¹⁾ R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Phys. ZS. **34**, 374, 1933. —

²⁾ H. Gobrecht, Ann. d. Phys. **28**, 673, 1937. — ³⁾ D. M. Bose u. S. Datta, Nature **128**, 270, 1931; ZS. f. Phys. **80**, 376, 1933; S. Freed, Phys. Rev. **38**, 2123, 1931. — ⁴⁾ P. C. Mukherji, Indian Journ. Phys. **10**, 319, 1936. —

⁵⁾ S. Freed u. R. Mesirow, Journ. Chem. Phys. **5**, 22, 1937.

Experimentelle Untersuchungen. Die vorliegende Arbeit besteht aus drei Teilen, nämlich

1. dem Studium der Fluoreszenzspektren der Ionen La^{+++} , Ce^{+++} , Pr^{+++} und Nd^{+++} , in Lösung angeregt sowohl durch die totale wie auch monochromatische Strahlung einer kondensierten Funkenentladung;
2. der Untersuchung der von La^{+++} - und Ce^{+++} -Ionen in Kristallen unter monochromatischer Anregung ausgesandten Spektren und der Darstellung der durch verschiedene Anionen und die verschiedenen Anregungsfrequenzen hervorgerufenen Änderungen;
3. der Messung der kontinuierlichen Absorption der Ionen im Ultraviolett unter Benutzung von Chlorid- und Sulfatlösungen.

1. Das Fluoreszenzspektrum der gelösten Ionen.

Die Fluoreszenzspektren der Ionen wurden unter Benutzung der Chlorid- und Sulfatlösung untersucht. Die verwendeten Salze besaßen sehr große Reinheit. Die Lanthansalze wurden bereitet aus H. S. La_2O_3 (Rolla), in spektroskopischer Reinheit überlassen von der Adam Hilger Company.

Tabelle 1a. Die Lage der Fluoreszenzbanden der Lösung, in Å.

Ion	Bande: 0	1	2 ¹⁾	3 ¹⁾
La^{+++}	—	3900–3200 (W)	—	—
Ce^{+++}	—	3900–3200 (S)	—	—
Pr^{+++}	—	3890–3300 (s)	2970–2630 (m)	2520–2366 (w)
Nd^{+++}	4650–4415 (W)	3800–3300 (m)	2970–2650 (m)	2550–2300 (m)
		Minimum bei 3450		
Er^{+++} 2)	5000–4400 (W)	4050–3100 (S)		

S = Sehr stark, s = stark, m = mittelmäßig, w = weich, W = sehr weich.

Tabelle 1b. Schwerpunkte der Banden und ihre Breite (in Klammern), in Wellenzahlen, cm^{-1} .

Ion	Bande: 0	1	2 ¹⁾	3 ¹⁾
La^{+++}	—	28 438 (5600)	—	—
Ce^{+++}	—	28 438 (5600)	—	—
Pr^{+++}	—	28 000 (4600)	35 830 (4350)	41 570 (3800)
Nd^{+++}	22 105 (1020)	28 331 (4000)	35 692 (4100)	41 334 (4000)
Er^{+++}	21 538 (2700)	28 466 (7500)	—	—

¹⁾ Die Banden 2 und 3 wurden nur in der Sulfatlösung beobachtet. In Chloridlösung können sie emittiert und reabsorbiert sein. Das Fehlen der entsprechenden Bande beim Er^{+++} kann ebenfalls so erklärt werden. — ²⁾ Beobachtet von R. Tomaschek in ErCl_3 -Lösung.

die Cersalze waren Mercks Reagenzien, besonders rein; die Pr- und Nd-Salze großer Reinheit wurden uns freundlicherweise von Dr. P. B. Sarkar in der Chemischen Abteilung verschafft.

Die Ultraviolettlichtquelle war ein kondensierter Funken zwischen Elektroden aus Al, Zn, Cd oder Wolframstahl. Ein Hilger-E₃-Quarzspektrograph und Ilford-Isozenith-Platten wurden verwendet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1a und 1b wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Lage der Banden genau dieselbe bleibt in der Chlorid- und der Sulfatlösung. In Tabelle 1a sind die Wellenlängen der Fluoreszenzbanden zusammengestellt, während Tabelle 1b die Schwerpunkte und Breite der

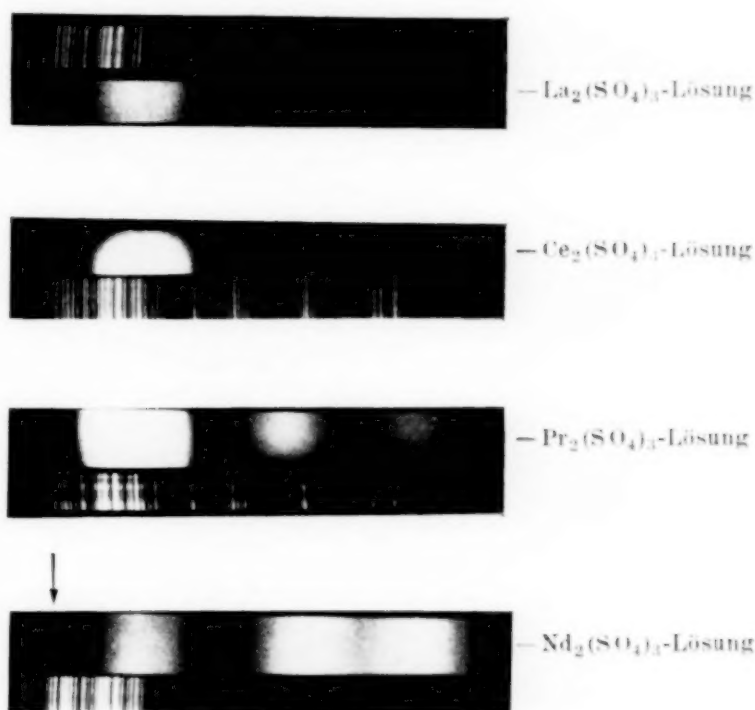


Fig. 1. Fluoreszenzspektren der verschiedenen gelösten Ionen, durch kontinuierliche Strahlung angeregt.

Banden in Wellenzahlen angibt. Die relativen Intensitäten der Banden sind ebenfalls eingetragen. Aufnahmen der Fluoreszenzspektren sind in Fig. 1 reproduziert.

Fluoreszenz bei monochromatischer Anregung.

Die Fluoreszenzspektren wurden sodann bei monochromatischer Anregung untersucht, um die möglicherweise vorhandene spezielle Wellenlänge zu bestimmen, die bei der Erzeugung der Emission wirksam ist. Es wurde also beabsichtigt, zu untersuchen, ob alle Banden von Pr^{+++} und Nd^{+++} gleichzeitig angeregt werden durch alle Frequenzen, die jene hauptsächlich allen vier Ionen gemeinsame Bande anregen können.

Ein Monochromator mit Steinsalzprisma und Quarzlinsen diente zur Erzeugung der monochromatischen Strahlung. Die anregende Strahlungsquelle war ein kondensierter Funke zwischen Wolframstahlelektroden, die durch solche aus Cd und Zn ersetzt wurden, wenn Frequenzen oberhalb von $42 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (2380 Å) erzeugt werden sollten. Die Quarzzone mit der Lösung wurde hinter den zweiten Spalt des Monochromators gesetzt und der

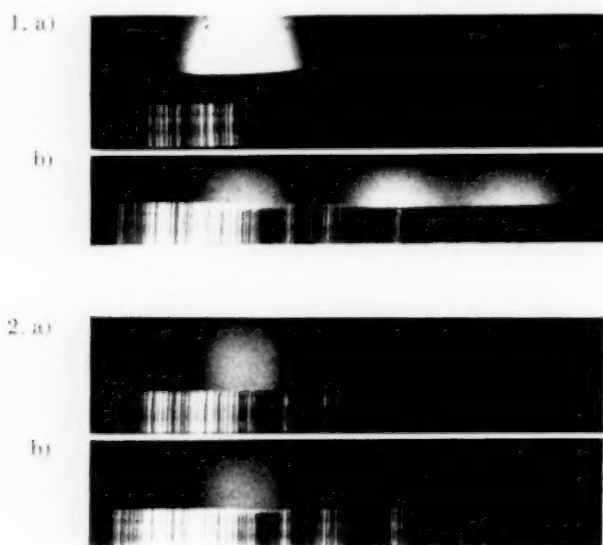


Fig. 2. Fluoreszenzspektren von 1. $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung und 2. $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung bei Anregung durch a) 2550 Å und b) 2300 Å.

E_3 -Quarz-Spektrograph senkrecht zu dem anregenden monochromatischen Lichtstrahl. Die Aufnahmen wurden bei vier verschiedenen Wellenlängen der anregenden Strahlung, für 3000, 2750, 2550 und 2300 Å gemacht. Die

Tabelle 2. Fluoreszenzbanden der gelösten Ionen, bei der Anregung durch Strahlung verschiedener Frequenzen.

Anregende Strahlung in Å cm^{-1}	Fluoreszenzstrahlung (mittlere Lage der Banden in Wellenzahlen)			
	La ⁺⁺⁺	Ce ⁺⁺⁺	Pr ⁺⁺⁺	Nd ⁺⁺⁺
1. 3000 (33 324)	—	28 438 (W)	—	—
2. 2750 (36 353)	28 438 (W)	28 438 (m)	28 000 (W)	22 105 (WW) 28 331 (W)
3. 2550 (39 204)	28 438 (m)	28 438 (s)	28 000 (s)	22 105 (W) 28 331 (s)
4. 2300	28 438 (m)	28 438 (s)	$\left\{ \begin{array}{l} 28 000 (s) \\ 35 830 (m)^1 \\ 41 570 (m)^1 \end{array} \right.$	22 105 (W)
				28 331 (s)
				35 692 (w) ¹ 41 334 (w) ¹

¹) Diese Banden wurden nur bei Sulfatlösungen beobachtet.

Belichtungs-dauern schwankten zwischen 4 und 8 Stunden, bei Isozenithplatten und ziemlich breiten Schlitzten im Spektrographen und Monochromator. Die in der Chlorid- und Sulfatlösung der verschiedenen Ionen erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 2. Die Änderung der Emissionsspektren von Pr^{+++} und Nd^{+++} bei monochromatischer Strahlung verschiedener Wellenlängen ist in den Photographien der Fig. 2 wiedergegeben.

2. Fluoreszenzspektren von La^{+++} und Ce^{+++} -Ionen in Kristallen.

Die Untersuchung wurde zunächst auf Kristalle ausgedehnt, um zu sehen, ob hier eine feinere Struktur in den breiten und diffusen Fluoreszenzbanden der Lösungen entsteht. Die Fluoreszenzspektren von Kristallen mit verschiedenen Anionen (z. B. F^- , Cl^- und SO_4^{--}) wurden untersucht. Um ferner die Wirkung der Wassermoleküle, die in den Chlorid- und Sulfatkristallen vorhanden waren, auszuschließen, wurden ihre Spektren, auch der dehydrierten Salze aufgenommen. Die wasserfreien Fluoride, die in Wasser unlöslich sind, waren frei von dieser Komplizierung.

Hierbei wurde die gleiche, oben beschriebene Anordnung benutzt wie im Falle der Lösungen. Die Quarzplatten oder -zellen (die wasserfreien Salze befanden sich zwischen zwei Quarzplatten) mit dem Kristallpulver waren auf einem Stück Kork befestigt und auf den Ständer hinter dem Spalt des Monochromators gestellt. Der monochromatische Lichtstrahl konnte sehr schräg auf die Platte fallen, fast mit streifendem Einfall, und der

Tabelle 3. Fluoreszenzbanden von Ce^{+++} -Ionen in wasserhaltigen und wasserfreien Salzen.

Anregende Strahlung in Å	Fluoreszenzstrahlung in Å		
	Chlorid (wasserfrei)	Sulfat (wasserfrei und wasserhaltig)	Fluorid
a) 2750	3900—3200	1. 3440—3305 2. 3205—2990	1. 3440—3305 2. 3200—2970
b) 2550	3900—3200	1. 3440—3305 2. 3205—2990	1. 3440—3305 2. 3200—2970 3. 2800—2740
c) 2300	3900—3200	1. 3440—3305 2. 3205—2990	4085—3440 1. 3440—3305 2. 3200—2970 3. 2800—2740
d) 2100	3900—3200	1. 3440—3305 2. 3205—2990	4085—3440 1. 3440—3305 2. 3200—2970 3. 2800—2740

Spektrograph war senkrecht zu der Platte aufgestellt. Die Belichtungszeiten betrugen etwa 4 bis 8 Stunden.

Die erhaltenen Ergebnisse sind weiter unten in Tabelle 3 gegeben, die Fluoreszenzspektren in Fig. 3. Es ergab sich, daß die La^{+++} -Ionen nicht im Kristall fluoreszieren. Die Cersalze hingegen zeigten interessante Resultate. Während CeCl_3 -Kristalle fast das gleiche Spektrum ergaben wie die Lösung, fand sich in $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und in dem zugehörigen wasserfreien Salz ein Gebiet geringerer Intensität in der Mitte der Bande, die als ganzes etwas nach höheren Frequenzen verschoben war. Es schien,

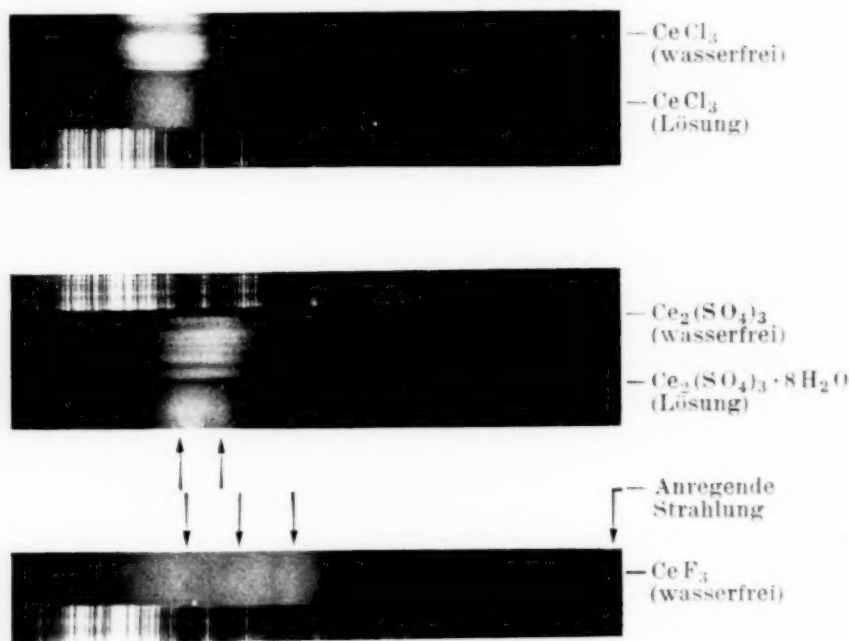


Fig. 3. Fluoreszenzspektren der verschiedenen Salze von Ce^{+++} angeregt durch 2100 Å.

als ob sich zwei Banden teilweise überlappen. In CeF_3 war diese Struktur auffälliger, und Anregung mit 2750 Å zeigte zwei getrennte Banden. Durch Anregung mit noch höheren Frequenzen wie 2550, 2300 oder 2100 Å erschien eine dritte Bande an der violetten Seite, und die erste Bande schien etwas nach längeren Wellen in Form eines schwachen Flügels verbreitert. Die allgemeine Intensität der Fluoreszenzbanden war bei Anregung durch 2750 Å sehr gering, sie nahm mit wachsender Anregungsfrequenz zu.

3. Messung der Stärke der kontinuierlichen Absorption im Ultraviolett der gelösten Ionen.

Es geht aus Tabelle 1 und 2 hervor, daß gelöste La^{+++} -Ionen zu einer diffusen Fluoreszenzbande Anlaß geben, ganz ähnlich der vom Ce^{+++} -Ion ausgesandten, mit dem einzigen Unterschied in der Intensität. La^{+++} -Ionen

besitzen jedoch keine selektive Absorption im Ultraviolett. Da die Emission aber von irgendeiner Absorption herrühren muß, wurde es der Mühe für wert gehalten zu untersuchen, ob irgendeine kontinuierliche Absorption im Ultraviolett vorhanden ist.

Die Messungen wurden ausgeführt mit einem Hilsch-Doppelmonochromator, einer Na-Photozelle und einem Wulf-Fadenelektrometer. Die Quelle der kontinuierlichen Strahlung war ein kondensierter Funke zwischen Wolframstahl-Elektroden, die im ferneren Ultraviolett durch

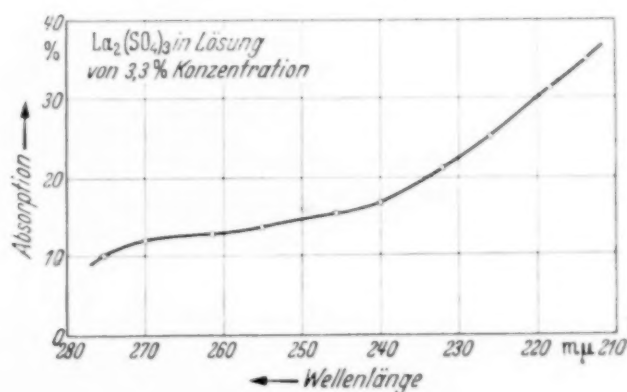


Fig. 4. La₂(SO₄)₃ in Lösung von 3,3% iger Konzentration.

Links: Absorption in Prozent.
Unten: Wellenlänge in mμ.

solche aus Cd ersetzt wurden. Die Versuche wurden mit LaCl₃ und La₂(SO₄)₃ gemacht. Der Prozentsatz der Absorption war in der Chloridlösung nur wenig größer; die Werte des Sulfates sind in Tabelle 4 gegeben. Eine Kurve, die die Änderung der Absorption mit abnehmender Wellenlänge zeigt, ist in Fig. 4 gezeichnet, wo die Koordinaten die Wellenlänge bzw. Prozente der Absorption darstellen.

Tabelle 4. Absorption in La₂(SO₄)₃-Lösung von 3,3% Konzentration.

Wellenlänge	Prozente der Absorption	Wellenlänge	Prozente der Absorption	Wellenlänge	Prozente der Absorption
275 mμ	10	252 mμ	14,7	232 mμ	21
270	12,2	246	16	226	25
261	13	240	16,9	219	31
255	14	234	18	214	34

Es ist aus der obigen Tabelle ersichtlich, daß die kontinuierliche Absorption von gelösten La⁺⁺⁺-Ionen mit abnehmender Wellenlänge wächst, und daß sogar in der Sulfatlösung der Absorptionskoeffizient Werte von 20% erreicht in der Nähe von 2200 Å. Die Absorption von Ce⁺⁺⁺ im Ultra-

violett war schon früher von Datta und Deb¹⁾ gemessen worden. Das Ziel der dortigen Untersuchung war, die selektive Absorption zu messen. Aber es ist aus den in der nachstehenden Tabelle gegebenen Werten des Absorptionskoeffizienten ersichtlich, daß die an wenigen Stellen selektive Absorption überlagert ist von einer weit stärkeren kontinuierlichen Absorption, die allmählich nach der violetten Seite zu ansteigt.

Tabelle 5. Absorption von CeCl_3 -Lösung einer Konzentration von 0.013 %.

Wellenlänge	Prozente der Absorption	Wellenlänge	Prozente der Absorption	Wellenlänge	Prozente der Absorption
260 m μ	43	249 m μ	54	241 m μ	59
257	47	247	54	240	64
255	53	245	49	238	64
253	65	244	51	236	61
251	62				

Diskussion der Ergebnisse.

Die oben gegebenen Resultate zeigen, daß alle gelösten Ionen der Lanthangruppe der Seltenen Erden diffuse Fluoreszenzbanden im nahen Ultraviolett emittieren, wenn sie durch ultraviolette Strahlung höherer Frequenz angeregt werden. Diese Resultate mögen folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. La^{+++} -Ionen in wässriger Lösung fluoreszieren und erzeugen dabei diffuse Banden zwischen 3900 und 3200 Å.
2. Ce^{+++} -Ionen emittieren in Lösung genau dieselbe Bande. Die Intensität der Fluoreszenz ist jedoch weit größer als bei La^{+++} .
3. Pr^{+++} -Ionen emittieren drei ähnliche Banden. Die intensivste Hauptbande stimmt nahezu überein mit der in 1. und 2. Die zwei hinzukommenden Banden liegen bei höheren Frequenzen.
4. Nd^{+++} -Ionen erzeugen drei Banden wie unter 3.; sie liegen fast an denselben Stellen. Außerdem liegt noch eine außerordentlich schwache Bande an der langwelligen Seite der allgemein vorhandenen.

Im folgenden wird eine mögliche Ursache für das Entstehen der allgemeinen und anderer Fluoreszenzbanden behandelt, während eine vollständigere Erklärung dieser und der anderen mit Kristallen erhaltenen Ergebnisse einer späteren Arbeit vorbehalten bleibt.

¹⁾ S. Datta u. M. Deb, Indian Journ. Phys. **10**, 163, 1936.

Es ist bekannt, daß La^{+++} -Ionen kein 4 f -Elektron enthalten. Daher ist man zu dem Schluß geführt, daß die Fluoreszenzbanden, die allen gemeinsam sind, nicht von einem 4 f -Elektron herrühren können. Weiterhin legt die Tatsache, daß die Lage der Bande dieselbe bleibt in allen Ionen, den Gedanken nahe, daß der Elektronenübergang völlig außerhalb der 5s, p -Schale liegen muß. Denn die effektive Kernladung außerhalb des 5s, p -Oktets bleibt dieselbe bei allen Ionen im Normalzustand; das Anwachsen der Kernladung in den aufeinanderfolgenden Ionen wird neutralisiert durch die Abschirmwirkung der 4 f -Elektronen, die innen angelagert werden.

Ursprung der gemeinsamen Fluoreszenzbande.

Es mag hier festgehalten werden, daß, obwohl die wässrige Lösung der La-Salze fluoresziert, das zugehörige wasserfreie Salz nicht fluoresziert. Das zeigt, daß die polaren Wassermoleküle, die unter der Wirkung des starken elektrischen Feldes der Metallionen Hydratkomplexe bilden, eine große Rolle beim Entstehen dieser Emissionsphänomene spielen. Es wird daher angenommen, daß die fluoreszierenden Zentren Komplexe vom Typ $(\text{Me}^{+++} \cdot n \text{H}_2\text{O})$ sind und nicht einzelne Me^{+++} -Ionen. In dem starken elektrostatischen Feld der Kationen innerhalb des Komplexes werden einige der Elektronen der assoziierten polaren Wassermoleküle gegen das Me^{+++} -Ion gezogen, und diese Elektronen des Komplexes sind auch die Träger der Emissionsphänomene. Der Emissionsmechanismus kann so folgendermaßen beschrieben werden. Die anregende Strahlung wird zuerst kontinuierlich absorbiert durch den Komplex als Ganzes, der dabei angeregt wird, wenn eins der zu den stark polarisierten Wassermolekülen gehörigen Elektronen eine der virtuellen Bahnen des Me^{+++} -Ions außerhalb der 5s, p -Schale einnimmt. Bald darauf erfolgt der Übergang des Elektrons zurück in seinen Normalzustand im Ionenkomplex, wodurch eine Emission entsteht. Da das wirksame elektrische Feld außerhalb des Me^{+++} -Ions dasselbe bleibt, kann so die fast identische Lage der Hauptbande bei allen vier untersuchten Ionen erklärt werden.

Um zu untersuchen, ob eine ähnliche Fluoreszenz bei anderen Ionen mit ähnlicher Elektronenkonfiguration auftritt, wurden die Experimente mit Cs^+ und Ba^{++} -Ionen in Chloridlösung wiederholt. Aber keines von beiden ergab irgendeine Emission, obwohl die totale Strahlung von Zn- und Al-Funken benutzt wurde. Dies kann nur durch einige besondere Eigentümlichkeiten der Ionen Seltener Erden erklärt werden. Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß das elektrostatische Feld innerhalb des $(\text{Me}^{+++} \cdot n \text{H}_2\text{O})$ -Komplexes die Polarisation der H_2O -Moleküle hervor-

ruft, und daß der Emissionsprozeß unmittelbar vom Grad der Polarisierung abhängt. Mit dem Wachsen der Kernladung von Element zu Element in derselben Serie nimmt bekanntlich der Ionenradius allmählich ab. Als Ergebnis dieser Kontraktion folgt natürlich, daß die H_2O -Moleküle enger zu dem Me^{+++} -Ion hingezogen werden, wobei sowohl die Feldstärke, wie der Polarisationsgrad wächst. Aus den von Goldschmidt¹⁾ angegebenen Ionenradien ergibt sich, daß diese Kontraktion ziemlich plötzlich ist beim La^{+++} . Der Wert des Ionenradius für Ba^{++} und La^{+++} ist 1,43 bzw. $1,22 \cdot 10^{-8}$ cm. Später ist die Kontraktion außerordentlich gering, die Werte für die folgenden Ionen Seltener Erden Ce^{+++} , Pr^{+++} und Nd^{+++} sind 1,18 bzw. 1,16 und $1,15 \cdot 10^{-8}$ cm. Das ist die sogenannte „Lanthanidenkontraktion“. Es kann also möglich sein, daß bei La^{+++} nach Ba^{++} jener kritische Zustand der Polarisierung erreicht wird, der den oben beschriebenen Emissionsprozeß gerade ermöglicht. Die für die vier Ionen nahezu gleichbleibenden Ionenradien erklären es, warum ihre optischen Eigenschaften einander so ähnlich sind.

Die weiteren Emissionsbanden bei Pr^{+++} und Nd^{+++} .

Es wurde hier auseinandergesetzt, daß die gemeinsame Fluoreszenzbande durch Anregung des Komplexes $(\text{Me}^{+++} \cdot n \text{H}_2\text{O})$ erzeugt wird, indem ein Elektron von einem assoziierten H_2O -Molekül in eine der virtuellen Bahnen des Me^{+++} -Ions übergeht. Wenn die Emissionsfrequenz mit ν_0 bezeichnet wird, ist es möglich, andere Banden in Emission zu erhalten, deren Frequenzen gegeben werden durch

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_1,$$

worin ν_1 eine oder die andere der inneren Übergangsfrequenzen des Me^{+++} -Ions bedeutet. Diese Übergänge werden verursacht durch $4f$ -Elektronen und liegen innerhalb der $5s, p$ -Schale. Sie sind also unmöglich bei La^{+++} -Ionen; aber auch beim Ce^{+++} wird kein solch Übergang beobachtet. So widerspricht sich das Fehlen weiterer Banden bei diesen beiden Ionen.

Pr^{+++} - und Nd^{+++} -Ionen in Sulfatlösung emittieren zwei weitere Banden an der kurzwelligen Seite der allen gemeinsamen Bande. Obwohl diese Banden sich bei beiden Ionen sehr ähnlich sehen, ist ihre Struktur und ihre relative Intensität sehr verschieden, wie Fig. 5 zeigt. Außerdem gibt es bei Nd^{+++} eine dritte Bande an der langwelligen Seite. Dies zeigt, daß die hinzukommenden Banden den einzelnen Ionen zugehören und nicht

¹⁾ V. M. Goldschmidt, Handb. d. Phys. Bd. 24, II, S. 933; Chem. Ber. 60, 1263, 1927.

irgendeiner Unreinheit. In Chloridlösungen wurden diese Banden höherer Frequenz nicht erhalten. Dies kann durch Emission und Reabsorption in der Chloridlösung verursacht sein. In Tabelle 6 sind die hinzukommenden Emissionsbanden der Pr^{+++} - und Nd^{+++} -Ionen und die Werte der zugehörigen ν_1 gegeben. Die letzte Spalte enthält die möglichen inneren Übergänge, die zu den verschiedenen ν_1 Anlaß geben können. Dabei wurden

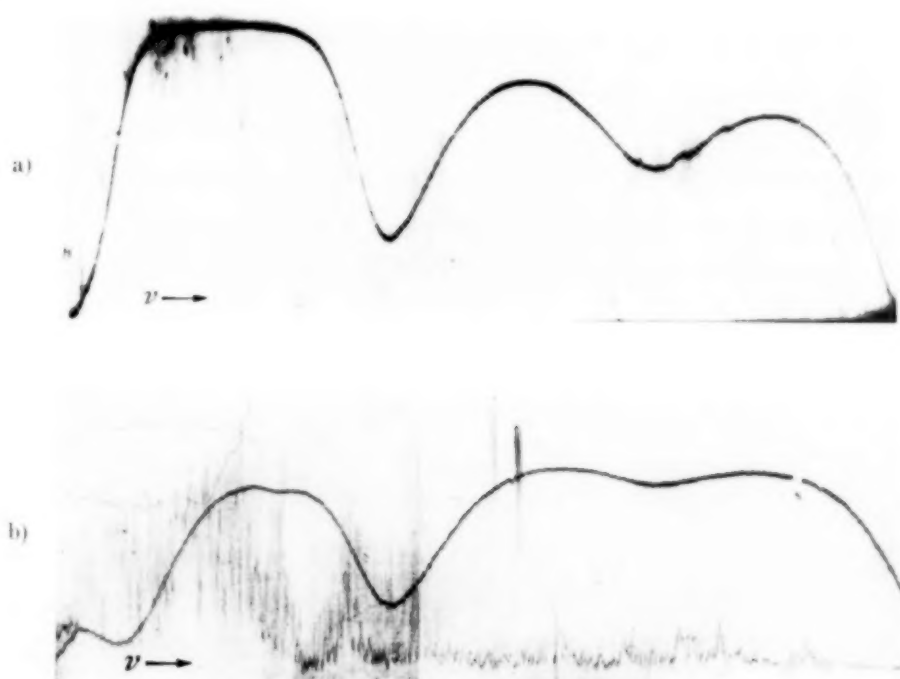


Fig. 5. Mikrophotometerkurve der Emissionsbanden von
a) $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung und b) $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung.

die Bezeichnungen einer früher gegebenen ¹⁾ Klassifikation der Absorptionsspektren der Ionen benutzt. Die mittleren Frequenzen dieser Übergänge, wie sie sich aus den Absorptionsdaten ergeben, wurden in dieselbe Spalte eingetragen und in Klammern gesetzt.

Tabelle 6. Die weiteren Banden von Pr^{+++} -(a) und von Nd^{+++} -(b)-Ionen.

Bandenschwerpunkt ν in cm^{-1}	Schwerpunkt der ursprünglichen Bande ν_0 in cm^{-1}	Werte von ν_1 in cm^{-1}	Innerer Übergang und zugehörige Frequenz in cm^{-1}
a) 1. 35 830	28 000	7 800	$^3H_4 - ^3F$ (7 300)
2. 41 570	28 000	13 570	— (13 780)
b) 1. 22 105	28 331	- 6 226	$^4I_{9/2} - ^4I_{15/2}$ (6 500)
2. 35 692	28 331	+ 7 361	
3. 41 335	28 331	13 004	$^4I_{9/2} - ^4G$ (13 150)

¹⁾ P. C. Mukherji, Indian Journ. Phys. **11**, 123, 1937.

Es ergibt sich, daß die Werte von ν_1 der vorliegenden Untersuchung im allgemeinen mit den Frequenzen der Absorption derselben Ionen übereinstimmt. Es muß ferner festgehalten werden, daß die in der Tabelle aufgeführten Übergänge zu den stärksten Absorptionsgruppen der Ionen gehören und also die wahrscheinlichsten Übergänge der 4 *f*-Schale darstellen. Die entsprechenden Emissionsübergänge können also, wenn sie den äußeren Elektronenübergängen überlagert sind, die hinzukommenden Banden hervorrufen. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß beim Pr^{+++} kein innerer Übergang der Frequenz $\nu_1 = 13570 \text{ cm}^{-1}$ entspricht, weil keine solche Absorption bei diesen Ionen beobachtet wird. Der zahlenmäßige Wert von 13780 cm^{-1} ist dem Emissionsspektrum der Phosphore entnommen. Denn Pr-Phosphore emittieren eine Gruppe starker Linien mit einem Zentrum bei 13780 cm^{-1} , jedoch ist der dafür verantwortliche Übergang noch ungewiß.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden Fluoreszenzspektren von Ionen der Seltenen Erden La^{+++} , Ce^{+++} , Pr^{+++} und Nd^{+++} in wässriger Lösung untersucht unter Verwendung sowohl monochromatischer wie kontinuierlicher Anregungsstrahlung. Die Fluoreszenzspektren der ersten beiden Ionen wurden studiert für wasserhaltige und wasserfreie Kristalle bei verschiedenen Anionen.

Es ergab sich, daß in Lösung a) La^{+++} - und Ce^{+++} -Ionen eine breite diffuse Bande emittieren, die in beiden Fällen dieselbe Lage hat und beim Ce^{+++} intensiver ist als beim La^{+++} . b) Pr^{+++} -Ionen emittieren eine intensive Bande an der gleichen Stelle und zwei weitere schwächere Banden an der kurzwelligen Seite. c) Nd^{+++} -Ionen emittieren außer den drei Banden von b) noch eine schwache schmale langwelligere Bande. Untersuchungen mit monochromatischer Anregung zeigen, daß die kurzwelligen Banden nur ausgesandt werden, wenn die Anregungsfrequenz die mittlere Frequenz der letzten Bande überschreitet.

Bei der Untersuchung mit Kristallen ergab sich, daß (a) La^{+++} -Ionen nicht fluoreszieren. b) Ce^{+++} -Ionen ergaben interessante Resultate, da die Zahl der Fluoreszenzbanden sich änderte mit dem Anion und mit der Frequenz der anregenden Strahlung.

Eine Messung der Stärke der kontinuierlichen Absorption im Ultraviolett mittels eines Hilsch-Doppelmonochromators zeigt, daß sie selbst für gelöste La^{+++} -Ionen unterhalb von 2500 \AA meßbar ist.

Der Ursprung der hauptsächlichsten, allen vier Ionen gemeinsamen Fluoreszenzbande in Lösungen wurde diskutiert. An Stelle der einzelnen Me^{+++} -Ionen scheinen Komplexe des Typs $(\text{Me}^{+++} \cdot n \text{H}_2\text{O})$ die Fluoreszenzzentren zu bilden. Infolge der großen Ladung und kleinen Radien der Ionen Seltener Erden, die alle nahezu dieselbe Größe besitzen, sind die umgebenden H_2O -Moleküle stark polarisiert. Es wird angenommen, daß beim Anregungsvorgang einige der diesen H_2O -Molekülen zugehörigen Elektronen virtuelle Elektronenbahnen des Me^{+++} -Ions besetzen, und daß die Emission durch Rückkehr der Elektronen in ihren Normalzustand im Komplex erfolgt.

Wenn ν_0 die Emissionsfrequenz dieses Emissionsprozesses ist, werden die anderen Banden durch $\nu = \nu_0 \pm \nu_1$ gegeben, worin ν_1 die eine oder die andere innere Übergangsfrequenz des Me^{+++} -Ions ist.

Zum Schluß möchte der Verfasser Herrn Prof. D. M. Bose für freundliches Interesse und hilfreiche Anregungen beim Fortgang dieser Untersuchung danken.

Calcutta, Wissenschaftliches Universitätsinstitut, Physikalisches Palit-Laboratorium.

Über die Schwingungen und die Struktur der XO_3 -Ionen.

Von **Th. G. Kujumzelis** (Athen), z. Z. in München.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1938.)

Durch die Raman-Untersuchung an verschiedenen Salzen des Carbonat-, Nitrat-, Chlorat-, Bromat- und Jodations werden die in der Literatur vorhandenen experimentellen Daten vervollständigt und auf Grund der neuen Angaben Schlüsse über die Struktur dieser Ionen in Lösungen gezogen.

1. Die Eigenschwingungen der XY_3 -Radikale.

Die Raman-Spektren der XO_3 -Ionen in Lösungen sind bisher nur ganz unvollständig bekannt:

Tabelle 1. Raman-Frequenzen in Lösungen.

	ω_1	ω_3	ω_2	ω_4
K_2CO_3	1065	(1336)	—	(880)
NaNO_3	1050	1390 br *	—	718 †
NaClO_3	932	—	610	479
NaBrO_3	810	—	—	367
NaIO_3	796	—	—	—

() bedeutet unsichere Werte, * doppelte, in einigen Fällen dreifache Bande, † in Ca^{++} , Tl^{+++} doppelt.

Die erneute Untersuchung ergab die fehlenden Frequenzen bei allen XO_3 -Ionen, außer bei CO_3'' und NO_3' , woraus ein sicherer Schluß über die Struktur¹⁾ der Ionen in Lösungen gezogen werden kann.

Nach dem Röntgenbefund bildet die XY_3 -Gruppe in *Kristallen* sehr wahrscheinlich ein Dreieck, dessen Schwerpunkt mit dem X-Atom, dessen Ecken mit den Y-Atomen besetzt sind. Besondere Volumen- bzw. Elektronenschalenbedingungen können eine Verzerrung dieses Systems ergeben, insbesondere eine Pyramidenbildung mit dreieckiger Basisfläche und von dem X-Atom besetzter Spitze; eine andere Veränderung wäre die gleichschenklige statt der gleichseitigen Form des ebenen Dreiecks.

¹⁾ Landolt-Börnstein, Phys. Tab. Erg.-Bd. IIIb, 1935; H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin, Julius Springer, 1934; Eucken-Wolf, Hdb. u. Jahrb. d. Chem. Phys. Bd. 8, II, III; 9, II. Leipzig 1934—36; F. Kohlrausch, Der S.-Raman-Effekt, Berlin, Julius Springer, 1931; Naturwissensch. **22**, 161, 1934; Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, Berlin, Julius Springer, 1930; F. Machatschki, Naturwissensch. **27**, 91, 1938.

Ein schwerpunktbesetztes, gleichseitiges Dreieck sowie eine symmetrische Pyramide XY_3 hat vier Grundschwingungen, die in Fig. 1 unter Hinzufügen der von uns gemessenen Raman-Frequenzen für die angegebenen Ionen in Lösungen dargestellt sind.

a) Bei der ersten Schwingung ω_1 ändert sich das eventuell vorhandene Dipolmoment μ^1) (im Falle des gleichseitigen ebenen Dreiecks $\mu = 0$);

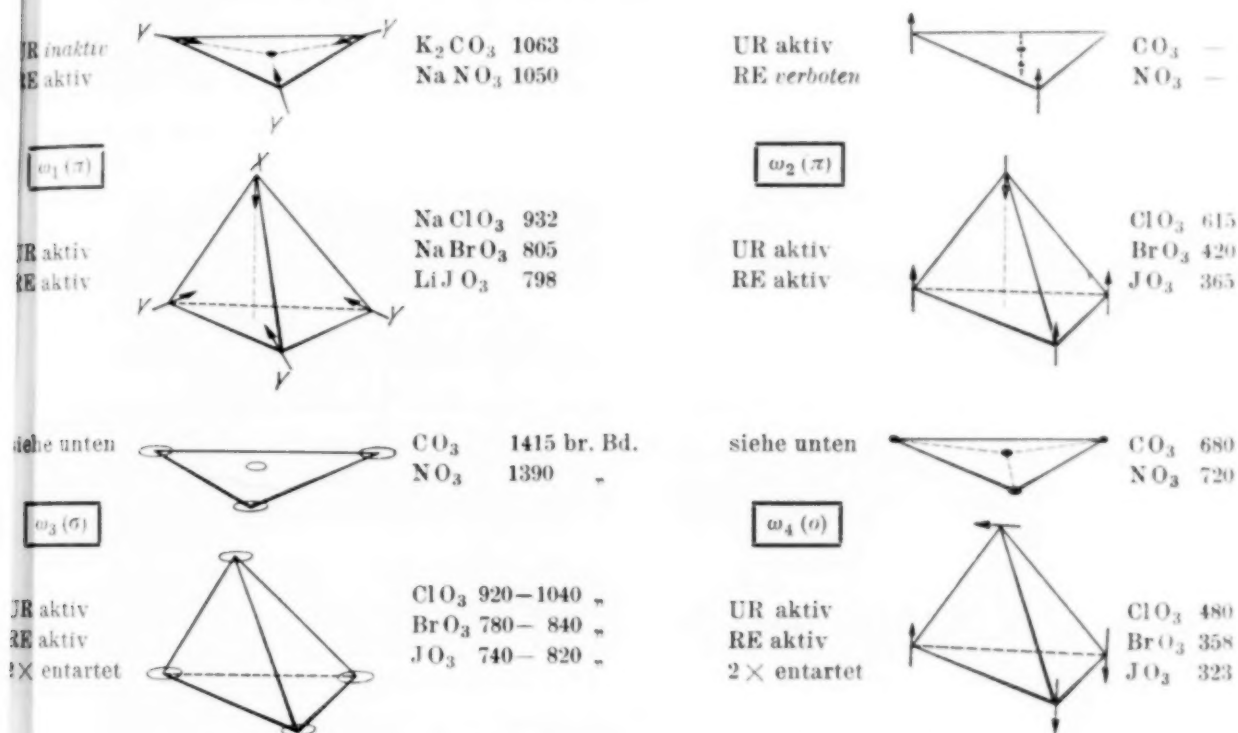


Fig. 1. Schwingungsformen und Raman-Frequenzen (in cm^{-1}) der XY_3 -Gruppe.

die Y-Atome bleiben in der Ebene oder bewegen sich (Pyramide) nur wenig aus ihrer Ebene heraus. In letzterem Falle schwingt das Moment parallel zu der dreizahligen Symmetrieachse, es handelt sich also um eine *optisch aktive*, im Ultrarot auftretende π -Schwingung. Wenn aber das System ein gleichseitiges Dreieck ist ($\mu = 0$), ist die Schwingung *optisch inaktiv*, erscheint aber trotzdem im Raman-Effekt; denn die Y-Atome bewegen sich im kraftasymmetrischen Felde, die Polarisierung der Atome ändert sich am stärksten (das Y- nähert sich dem X-Atom); deshalb tritt diese Schwingung ω_1 sowohl für das ebene als auch für das pyramidale Modell am intensivsten im Raman-Effekt auf, sie ist stark *Raman-aktiv*. Eine solche Schwingung ist die 1065 cm^{-1} des CO_3 -Ions, die im UR nicht beobachtet, aber aus den Kombinationsfrequenzen berechnet wurde.

¹) Pyramide XY_3 : NH_3 . Höhe $\sim 0.3 \text{ \AA}$; H—H-Kernabstand ~ 1.7 ; N—H-Kernabstand ~ 1.05 ; Elektrisches Moment $\mu = 1.45 \cdot 10^{-18}$.

b) Die *zweite Schwingung* ω_2 ist wie die ω_1 *einfach*: Das X-Atom schwingt senkrecht zur Ebene der Y-Atome. Diese Bewegung bewirkt im Falle der Pyramide eine Änderung des Dipolmomentes, ist also eine *optisch aktive π -Schwingung*. *Raman-aktiv* ist sie aber nur beim Pyramidenmodell, da im Falle des ebenen Dreiecks die Polarisierbarkeit sich *nicht* ändert; denn die Abstände X — Y bleiben ungefähr konstant; die Y-Atome bewegen sich nach oben oder nach unten in kraftsymmetrischer Weise (Spiegelung in der XY-Ebene), es handelt sich um eine im Raman-Effekt *verbotene* Deformationsschwingung. Diese Schwingung ist z. B. beim ClO_3 (615 cm^{-1}) im RE vorhanden, fehlt aber bei CO_3^- - und NO_3^- -Ionen in der Lösung.

c) Die Schwingungen ω_3 und ω_4 sind zweifach entartet und nicht eindeutig festlegbar¹⁾. Bei der ω_3 bewegt sich das an der Spitze der Pyramide liegende Atom auf einer Ellipse, die senkrecht zur Symmetrieachse steht. Das Dipolmoment schwingt senkrecht zur Achse (σ -Schwingung). ω_4 bewirkt eine Deformation (Kippschwingung der Pyramide, Valenzdeformation des ebenen Dreiecks), und da keine Richtung senkrecht zur Achse bevorzugt ist, erscheint die ω_4 wie auch die ω_3 als Doppelschwingung. Jede dieser Schwingungen entsteht also durch Superposition von zwei Schwingungen gleicher Frequenz, die je nach den Phasendifferenzen verschiedene Schwingungsformen derselben Frequenz ergeben. Wegen eventuell vorhandener Störung spalten sie sich wieder in die zwei Komponenten und treten — mit wenig voneinander abweichenden Frequenzen — getrennt auf. Die Schwingungen sind in allen Fällen im UR und RE *aktiv*.

2. Apparatur, Lösungen und Plattenauswertung.

Spektrograph: 3-Prismen-Spektrograph von C. A. Steinheil Söhne: F: 3,6 mit Raman-Objektiv. Spaltbreite 25 bis 60 μ . Dispersion: 160 cm^{-1} pro mm bei 4350 \AA Superrapid- bzw. Persensoplatten von Perutz (18/10 Din).

Als Beleuchtungsapparat diente die Raman-Zeissche Spiegelellipse, deren Beschreibung in ZS. f. Phys. **97**, 561, 1935 mitgeteilt wurde. Belichtungszeiten: Ohne Filter 1 bis 3 Stunden, mit Filter C — das eine Durchlässigkeit von 33% bzw. 0,8% für die Hg-Linien 4359 und 4047/77 aufweist — je nach Spaltbreite und Präparat 5 bis 15 Stunden.

Bei der Herstellung der konzentrierten Lösungen haben wir bemerkt, daß es sehr vorteilhaft ist, wenn man erst die hergestellte Lösung durch ein Schottches „Antibakterienfilter G 5 auf 3“ filtriert, dann sorgfältig aufbewahrt (CO_2 -Absorption!), nach einigen Tagen das Untersuchungsrohr

¹⁾ Siehe Schaefer-Matossi (l. c.), S. 359, H. A. Stuart (l. c.), S. 257.

gült und erst nach ein bis zwei Tagen die Aufnahmen macht. Frische Lösungen liefern, vielleicht wegen des nicht sofort entstehenden Gleichgewichtes der Hydratation, Dissoziation und der Dichteschwankungen je nach der Konzentration und der gelösten Substanz einen mehr oder weniger starken, störenden kontinuierlichen Grund. Von jeder Lösung haben wir verschiedene Aufnahmen unter verschiedenen Bedingungen (Spaltbreite, Belastung des Hg-Brenners, Belichtungszeit, Plattensorte usw.) gemacht, so daß man beim Vergleich mehrerer Aufnahmen derselben Lösung die beste heranziehen kann. Die Plattenauswertung

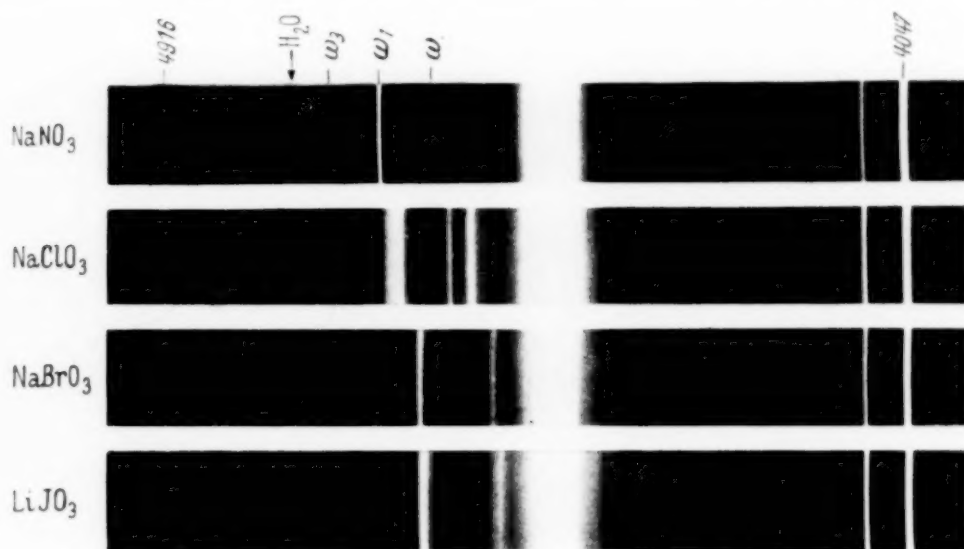


Fig. 2. Filteraufnahmen von XO_3 -Gruppe, Anregung durch Hg 4359 Å (Vergr. 1:3).

wurde subjektiv mit dem 20fach vergrößerten Bilde im Zeisschen Spektrenprojektor und objektiv durch Photometerregistrierung durchgeführt (siehe Fig. 3 bis 7) mit einer Genauigkeit — je nach der Schärfe der Banden — von 3 bis 10 cm^{-1} .

3. Versuchsergebnisse.

Fig. 2¹⁾ zeigt einige Spektren, Fig. 3 bis 7 die photometrische Auswertung der wesentlichsten Ergebnisse.

NaNO_3 : Drei Frequenzen; kurzwellig neben ω_1 die von 1318 und 1339 angeregte ω_1 .

NaClO_3 : Vier Frequenzen; ω_3 verbreitert ω_1 nach langen Wellen. Siehe hierzu Photometerkurve Fig. 5.

Antistokessche Linien ω_4 und ω_2 (ω_1 schwach).

¹⁾ Die auf Fig. 2 angezeichnete scharfe H_2O -Bande ist die von 4359 angeregte ($\Delta r = 1649 \text{ cm}^{-1}$); die breite H_2O -Bande von 4047 fehlt, weil 4047 durch das Filter stark geschwächt ist.

NaBrO_3 : Vier Frequenzen; ω_3 verbreitert ω_1 nach langen und kurzen Wellen. Siehe hierzu Photometerkurve Fig. 6.

Antistokessche Linie ω_4 .

LiIO_3 : Vier Frequenzen; ω_3 verbreitert ω_1 stark nach kurzen und wenig nach langen Wellen. ω_2 und ω_4 sind kaum getrennt. Siehe hierzu Photometerkurve Fig. 7.

Antistokessche Linien ω_4 , ω_2 , ω_3 und ω_1 .

4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Das $\text{CO}_3^{''}$ -Ion. In der Literatur ist bis jetzt nur die Linie 1065 cm^{-1} als sicher erwähnt. Es wurde daher eine 7-normale Lösung von K_2CO_3 (Kahlbaum pro analysi) untersucht. Bei Verwendung des ungefilterten Hg-Lichtes ergibt sich bei der stark viskosen Lösung nur ein breiter kontinuierlicher Untergrund mit Spuren der Hauptlinie; wurde mit dem Filter die Strahlung unter 4200 \AA wesentlich geschwächt, so erhielt man bei einer Belichtungszeit von 10 bis 15 Stunden die von 4359 stammenden Raman-Linien deutlich, wenn auch schwach¹⁾. Man fand drei Schwingungen: $\omega_1 = 1063\text{ cm}^{-1}$ als stärkste, dann mit abnehmender Intensität $\omega_3 = 1415\text{ cm}^{-1}$ (sehr breit) und $\omega_4 = 680\text{ cm}^{-1}$. Die in der Literatur angegebenen Frequenzwerte 1336 und 880 cm^{-1} sind nicht richtig.

Aus der Kurve (siehe Fig. 9) der Frequenzen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des x -Atoms sieht man, daß unser Wert für die ω_4 -Schwingung des CO_3 wesentlich tiefer liegt, als man aus dem Verlauf der Kurve annehmen sollte. Im Raman-Effekt wurde die ω_4 -Frequenz des CO_3 bisher nur im CaCO_3 -Kristall beobachtet. Die ultraroten Wellenlängen schwanken je nach dem untersuchten Kristall zwischen $13,5$ und $15\text{ }\mu$ (670 bis 740 cm^{-1}). Bezüglich des Unterschiedes zwischen den im Kristall beobachteten Frequenzen und den Lösungsfrequenzen ist darauf hinzuweisen, daß auf Grund der umfangreichen Messungen an Nitraten die Kristallfrequenzen wesentlich von den Lösungsfrequenzen abweichen können, und zwar ist die Lösungsfrequenz kleiner. Eine Kontrolle an anderen Lösungen konnte nicht gemacht werden, weil die anderen Salze sich nicht genügend lösen und daher wegen der an sich schon schwachen $\text{CO}_3^{''}$ -Frequenzen diese schwächsten Linien nicht gefunden werden.

¹⁾ Bei Verwendung einer gleichen Lösung von NaNO_3 in der gleichen Anordnung sah man die Hauptlinie mit dem Auge, die bei K_2CO_3 10 bis 15 Stunden Belichtungszeit erfordert.

Schaefer und Mitarbeiter¹⁾ geben in ihrer wichtigen Arbeit über den Raman-Effekt an Kristallen noch eine Schwingung 1740 cm^{-1} an, die sie als Kombinationsfrequenz bezeichnen. Wir haben diese Linie in der Lösung nicht finden können, obwohl so stark belichtet wurde, daß die in diesem Gebiet liegenden schwachen Hg-Linien vorhanden waren.

Eine sehr diffuse und schwache Bande scheint bei 1130 cm^{-1} zu liegen. Man könnte sie dem HCO_3^- zuordnen. Unsere Messungen führen also zu der Annahme, daß das Carbonat-Ion in der Lösung ein ebenes Dreieck bildet.

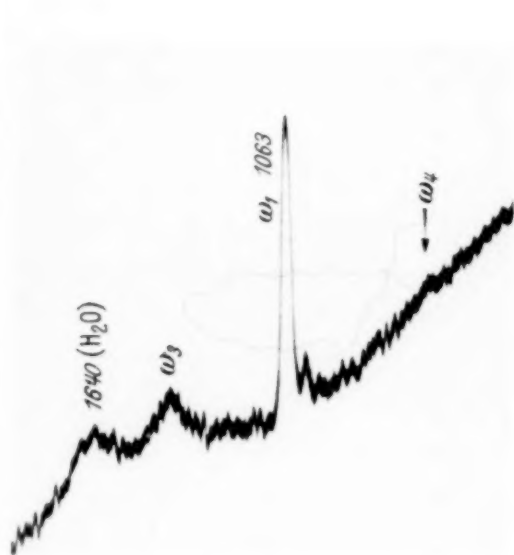


Fig. 3. K_2CO_3 -Photometerkurve.

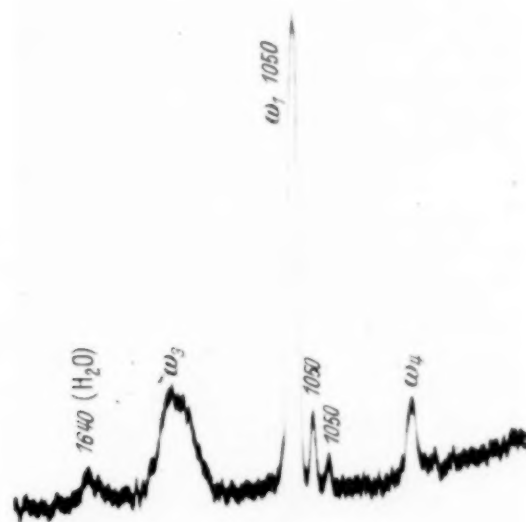


Fig. 4. NaNO_3 -Photometerkurve.

b) Das NO_3^- -Ion. Außer der hauptsächlich untersuchten 5-normalen NaNO_3 -Lösung (Kahlbaum pro analysi) wurden Aufnahmen der Nitratlösungen von K, Li, Ca, Sr, Ba, La und Ce gemacht. Auf allen Aufnahmen (Fig. 4) sind die drei Frequenzen $\omega_1 = 1050\text{ cm}^{-1}$ (als stärkste), $\omega_4 = 720\text{ cm}^{-1}$, $\omega_3 = 1390\text{ cm}^{-1}$ (sehr breit, doppelt) vorhanden. (Diese Zahlen gelten für NaNO_3). Die Frequenz 720 cm^{-1} ist bei den Alkalinitraten scharf, bei den Erdalkalien breit, bei $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ doppelt²⁾, ebenso bei $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Die breite ω_3 -Bande ist bei $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ doppelt mit deutlichen getrennten Maxima, bei $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ dreifach. Die Frequenz 1050 cm^{-1} ist immer stark und relativ scharf: sie soll aber nach Ananthakrishnan³⁾ bei einigen Kristallen mit Wassergehalt auch aufspalten.

¹⁾ Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 289, 1930.

— ²⁾ Zuerst beobachtet von P. Grassmann. — ³⁾ R. Ananthakrishnan, Proc. Ind. Acad. (A), S. 447, 1937; vgl. Phys. Ber. 2251—52, 1937.

Auf Grund des Fehlens der ω_2 -Frequenz ist auch das NO_3 -Ion in der Lösung als eben anzunehmen.

Während das Aufspalten der Frequenzen in Kristallen durch elektrische Kräfte wenigstens qualitativ zu verstehen ist, scheint die Aufspaltung in der Lösung mit dem Auftreten von mittleren Dissoziationsstufen zusammenzugehen. Vielleicht spricht dafür, daß bei dem zweiwertigen Calcium eine

Verdopplung, bzw. bei dem dreiwertigen Cer eine Verdreifachung der ω_3 -Bande zu beobachten ist; allerdings ist die ω_4 -Frequenz auch bei dem Cer nur zweifach zu sehen.

Die Struktur des NO_3 -Ions wird von Schaefer¹⁾ und Kohlrausch²⁾ als pyramidal, von Weiler³⁾ und Mecke⁴⁾ als eben angesehen. Offenbar liegt eine andere Struktur vor, je nachdem ob das Ion im Kristall eingebaut ist oder

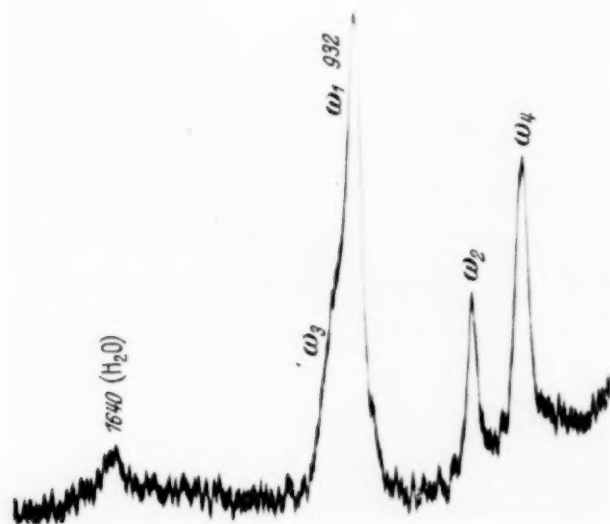


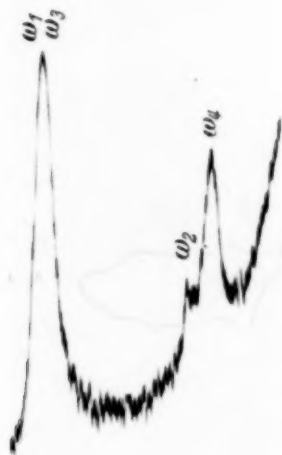
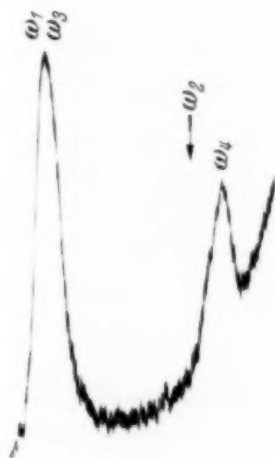
Fig. 5. NaClO_3 -Photometerkurve.

ob es dissoziiert ist. Es ist also anzunehmen, daß das NO_3 -Ion eben ist, aber leicht deformiert werden kann (siehe die Aufspaltung der Frequenzen).

c) Das ClO_3' -Ion. Untersucht wurden Lösungen von NaClO_3 (Kahlbaum reinst) 5 n, Ba, Cd, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$. Das Raman-Spektrum ist intensiv. Die in der Literatur angegebenen Frequenzen $\omega_1 = 932$, $\omega_2 = 615$, $\omega_4 = 480 \text{ cm}^{-1}$ (an NaClO_3 gemessen) stimmen mit unseren Aufnahmen überein. Wir fanden aber außerdem sehr deutlich noch eine vierte Frequenz, welche sich an die starke Pulsationslinie $\omega_1 = 932 \text{ cm}^{-1}$ eng anschließt und als unaufgelöste Bande bis 1040 cm^{-1} reicht. Es wurde versucht, in dieser Bande durch Verwendung eines Spektrographen⁵⁾ mit großer Dispersion Struktur zu finden, aber sie blieb unaufgelöst und nicht getrennt von der scharfen Frequenz 932 cm^{-1} (Fig. 5).

¹⁾ Schaefer-Matossi (l. c.). — ²⁾ F. Kohlrausch (l. c.). — ³⁾ I. Weiler, Naturwissensch. **23**, 128, 1935. — ⁴⁾ R. Mecke, Handb. u. Jahrb. d. chem. Phys. **9/II**, 384, 1934. — ⁵⁾ 4-Prismen-Spektr. Disp. $40 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ bei 4350 Å . (Phys. Inst. Athen.)

Wir deuten diese in der Literatur bis jetzt fehlende Frequenz als ω_3 . Das ClO_3' in der Lösung hat also pyramidale Struktur. Schaefer, Matossi und Aderhold beobachten im Raman-Spektrum des NaClO_3 -Kristalls in dem Bereich der ω_3 -Frequenz drei Linien 970, 985, 1025 cm^{-1} . Sie deuten 970 als 2×480 und die beiden anderen Linien als ultrarote Schwingungen $\sim 10 \mu$. Es scheint schwer verständlich, warum gerade die nicht so starke Frequenz 480 als Oktave auftreten soll. Näherliegend dürfte unter Berücksichtigung der zweifachen Entartung der ω_3 -Schwingung die Annahme sein,

Fig. 6. NaBrO_3 -Photometerkurve.Fig. 7. LiJO_3 -Photometerkurve.

daß die Linien einer dreifachen Struktur, d. h. der auch bei den Nitraten besonders im Kristall, aber auch in der Lösung beobachteten Aufspaltung, entsprechen.

d) Das BrO_3' -Ion. Die gesättigte NaBrO_3 -2 n-Lösung (Merck pro analysi) ergab bei siebenständiger Belichtungszeit relativ scharf die Frequenzen $\omega_1 = 805$, $\omega_2 = 420$, $\omega_4 = 358 \text{ cm}^{-1}$, von denen die Frequenz 420 bis jetzt nicht beobachtet worden ist. Die Frequenz ω_3 schien zunächst zu fehlen. Man sieht aber sehr deutlich sowohl auf den Aufnahmen als auch auf den Photometrierungskurven, daß unter der Frequenz 805 eine breite Bande liegt von etwa 780 bis 840 cm^{-1} (siehe Fig. 2, 6, 8). Diese wird als ω_3 -Schwingung gedeutet. Diese Bande stammt sicher nicht von der Wiederholung der ω_1 -Frequenz der an Hg 4359 anschließenden Linien. Wir halten deshalb ihre Deutung als die auch zu erwartende doppelt entartete ω_3 -Bande für sicher. Das Bromat-Ion hat also, was bisher nicht bekannt war, auf Grund des Auftretens der Deformationsfrequenz ω_2 eine pyramidale Struktur.

Im Raman-Effekt des NaBrO_3 -Kristalls wurden von Schaefer, Matossi und Aderhold drei Linien 357 – 370 , 800 , 840 cm^{-1} gefunden. Da im allgemeinen die Kristallfrequenzen etwas größer sind als die Lösungsfrequenzen, werden die letzten beiden getrennten Frequenzen mit der nicht getrennten Raman-Bande 780 – 805 – 840 identifiziert.

c) Das IO_3' -Ion (Fig. 7). Untersucht wurden zwei Lösungen von HIO_3 (3-normal, Merck pro analysi) und LiIO_3 (2,2-normal, Schuchardt ohne Reinheitsangabe). Bei HIO_3 fanden wir drei sehr breite Banden, mit den Schwerpunkten bei 334 , 634 und 800 cm^{-1} . Die Bande 634 cm^{-1} ist schärfer und intensitätsschwächer als 334 und erst recht als 800 . Das LiIO_3 ergab

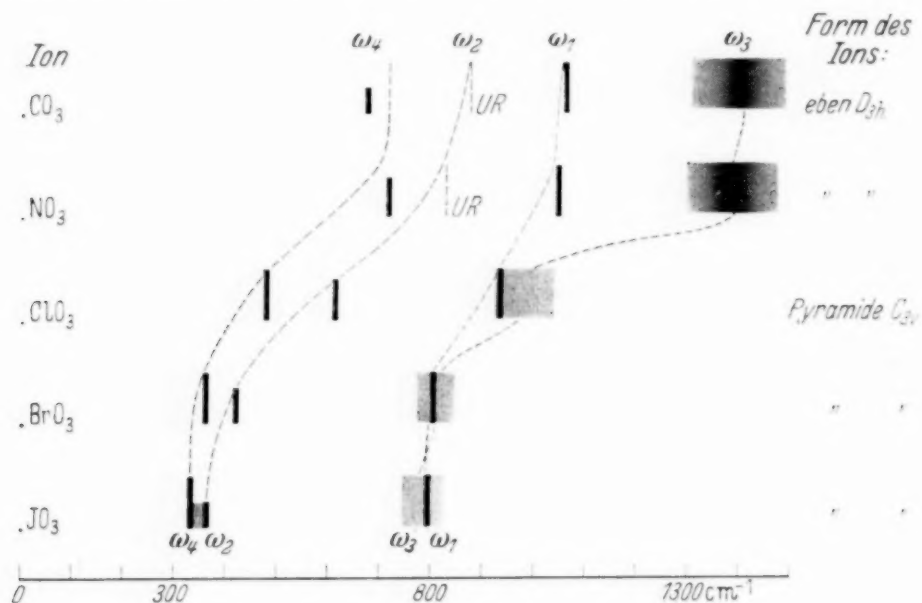


Fig. 8. Übersicht über die Lage der Frequenzen.

vier Frequenzen, viel schärfer als die Frequenzen des HIO_3 mit den Werten $\omega_1 = 798$, $\omega_2 = 365$, $\omega_4 = 323\text{ cm}^{-1}$. Die ω_3 -Frequenz liegt wieder als eine breite Bande von 740 – 820 über der ω_1 -Frequenz, aber deutlich (im Vergleich mit der symmetrischen Verbreiterung bei BrO_3) nach kurzen Frequenzen verschoben. Die ω_2 -Frequenz schließt sich an die ω_4 -Frequenz unmittelbar an, auf der Platte erscheinen die beiden Frequenzen getrennt, jedoch besteht hier eine Unsicherheit wegen des Machschen Phänomens; auf den Photometrierungskurven scheint gerade eine schwache Einsattelung zwischen beiden Frequenzen zu sein¹⁾.

Das bisher auch kristallin unbekannte IO_3' -Ion hat also in der Lösung pyramidale Struktur.

¹⁾ Eine endgültige Zuordnung dürfte durch Polarisations- und Intensitätsmessungen, die vorbereitet werden, zu erreichen sein.

Die äußerst breiten Banden bei der Jodsäure und die nur in HIO_3 beobachtete Frequenz 634 cm^{-1} hängen voraussichtlich mit den in der Chemie bekannten Polymerisationsformen des HIO_3 zusammen¹⁾. Bemerkenswert ist, daß die Intensität der IO_3 -Raman-Linien groß ist.

Fig. 8 zeigt eine Übersicht über die Lage der Frequenzen und besonders ihre Verlagerung beim Übergang von CO_3'' bis IO_3' .

5. Vergleich der Ergebnisse mit dem Ultrarot- und Raman-Spektrum der XO_3 -Kristalle.

Die Anionen vom Typus XO_3 sind in der Chemie bzw. Mineralogie ziemlich eingehend untersucht. Daten über die inneren Schwingungen

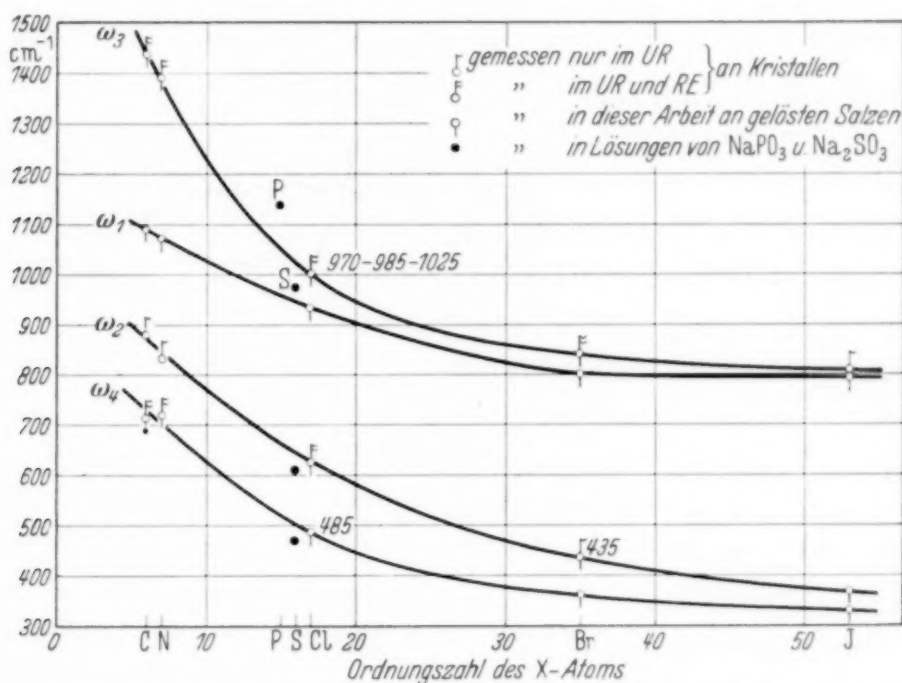


Fig. 9. Die Schwingungen der XO_3 -Gruppe im Ultrarot und Raman-Effekt.

des Systems liefert die Ultrarotspektroskopie sowie der in vielen Fällen genauere Werte gebende Raman-Effekt. Um besseren Überblick zu gewinnen, kann man die verschiedenen Frequenzen in Kurven zusammenstellen, wobei man die Analogien und Änderungen mit zunehmender Ordnungszahl des X-Atoms sieht. Man kommt zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß die Schwingungen der mehrwertigen Ionen SiO_3 , SO_3 , SeO_3 , PO_3 usw. (mit Ausnahme von CO_3'') und des einwertigen Metaphosphation (PO_3') nicht schön zu dem Kurvenverlauf passen. Fig. 9.

¹⁾ F. Ephraim, Anorg. Chem. S. 319, 475, 628. Dresden, Steinkopff, 1934, ferner Gmelins, Hdb. Anorg. Chem. 8. Aufl. 1931. Artikel Jod.

In der Literatur findet man viele Lücken und unerwartete Frequenzangaben, z. B. im Ultrarotspektrum von PO_3' erscheinen vier Frequenzen, von denen nur die um 1100 liegende im Raman-Effekt beobachtet wurde. Das SO_3 -Ion hat in der UR-Reflexion zwei Maxima, dagegen im RE drei Linien usw. Es wird behauptet, daß die Zweiwertigkeit der Ionen nach außen eine kleinere Isolierung und nach innen eine schwächere Bindung bewirke. Wir würden dazu sagen, daß die Wertigkeit dieser Ionen nicht viel mit der inneren Lockerung zu tun hat, wir halten die äußere Elektronenverteilung und die Tendenz zu Polymerisation und Komplexverbindungen für wichtiger. Diese Eigenschaft tritt am stärksten bei TeO_3'' auf und nimmt ab bei SeO_3'' , SO_3'' , so daß die Sulfite (SO_3'') schon eine gewisse Isomorphie mit den Carbonaten¹⁾ zeigen und die Frequenzen näher dem Kurvenverlauf liegen. Diese Meinung findet eine weitere Stütze bei dem PO_3' -Ion, das sonderbarerweise komplizierte Eigenschaften besitzt, es zeigt eine ausgesprochene Neigung zur Polymerisation, Isomerie usw. Ganz besondere Verhältnisse kommen auch bei der SiO_3 -Gruppe vor. Der Einbau der SiO_4 -Tetraeder ins Gitter der Metakieselsäurepolymere geschieht in so verschiedener Weise, daß die SiO_3 -Gruppe als einfaches Ion nicht ohne Zweifel betrachtet werden kann²⁾.

Das CO_3'' -Ion — obwohl zweiwertig — gibt sehr gut mit der Theorie übereinstimmend vier Grundfrequenzen $\omega_1 \omega_2 \omega_3 \omega_4$, die teils im Ultrarot ($\omega_2 \omega_3 \omega_4$) teils im RE ($\omega_1 \omega_3 \omega_3$) an Kristallen beobachtet wurden. In Lösungen von K_2CO_3 erschien aber bei früheren Untersuchungen nur die $\omega_1 = 1065 \text{ cm}^{-1}$; da ihre Intensität nicht groß war, wurden die übrigen schwächeren Schwingungen als zu schwach zum Nachweis angenommen. Diesen Unterschied zwischen dem Kristall- und dem Lösungsspektrum könnte man auf folgendes zurückführen: In den Kristallen ist das CO_3'' -Ion in bestimmter Weise eingebaut und bildet ein schwerpunktbesetztes Dreieck, dem man eventuell eine Deformation (gleichschenkelig statt gleichseitig) zuschreiben kann. Die Abstände und Kräfte sind wohl bestimmt und ergeben gut definierte äußere Schwingungen (Gitterschwingungen) sowie innere (vom CO_3 allein herrührende) Frequenzen, dagegen in der Lösung

¹⁾ Den Nitraten zeigen die Chlorate sehr interessante Ähnlichkeiten. —

²⁾ Betreffs des Baues der SO_3 -Moleküle haben neue Versuche von Gerding und Mitarbeitern gezeigt, daß von dem R-Spektrum des flüssigen SO_3 und des Gases SO_3 ein Ergebnis nicht zu erhalten ist. — Bezüglich des H_2SeO_3 meint Venkateswaren, es habe in festem Zustand die Form $\text{O}_2\text{SeH}(\text{OH})$. Die phosphorige Säure H_3PO_3 bildet Salze des Typus NaH_2 bzw. Na_2HPO_3 d. h. sie ist dibasisch und das dritte H kann nicht durch Metall ersetzt werden. Sie gibt aber Verbindungen vom Typus $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$; weiter bekannt sind die Säuren H_2PO_3 und HPO_3 .

ist das Ion mehr in dem von seinen eigenen Kräften aufrechterhaltenen System und daher eventuell Raman-inaktiver. Es bleibt also nur die intensivere Schwingung zu sehen (siehe oben unter 4.).

Das NO_3' -Ion, wenn es ähnlich dem CO_3 gebaut wäre, sollte vier Normalschwingungen haben. Tatsächlich wurden im UR bzw. RE an Kristallen und Lösungen je drei beobachtet, welche die Werte — wie im Falle des Carbonat-Ions — der vier Frequenzen angeben. Bei dem ClO_3' -Ion erscheinen im UR den Schwingungen entsprechende Maxima, im RE an Kristallen sind vier bis sechs Linien und in Lösungen drei Linien bekannt. Das BrO_3' -Ion zeigte in Lösungen zwei Linien und das IO_3' -Ion in NaIO_3 -Lösung eine Linie bzw. in HIO_3 drei Linien. Außerdem wurde die ω_2 -Frequenz des IO_3 nirgends beobachtet und die Ultrarotmessungen haben in diesem Falle keinen Erfolg.

Wie man sieht, gab es sogar bei den einwertigen Ionen viele experimentelle Unvollständigkeiten (siehe Tabelle 1), deshalb war es interessant, Untersuchungen über die Gruppe XO_3 durchzuführen, um die innere Struktur dieser ziemlich einfach gebauten Atomsysteme genauer kennenzulernen.

Zusammenfassung.

1. Raman-Aufnahmen von konzentrierten Lösungen von Carbonaten, Nitraten, Chloraten, Bromaten und Jodaten ergaben bisher unbekannte Linien, die mit den schon in der Literatur bekannten Frequenzen die Zahl der Frequenzen der XY_3 -Gruppe vervollständigen und zu Schlüssen über den Bau jeder Gruppe führen.

2. Die Frequenzen führen durch Vergleich mit den theoretisch möglichen Schwingungsformen zu dem Schluß, daß das CO_3'' als eben, das NO_3' als — leicht deformierbar — eben, die ClO_3' , BrO_3' und IO_3' als pyramidal anzusehen sind.

Meinen Aufenthalt in München ermöglichte der Deutsche Akademische Austauschdienst durch Verleihung des Deutschland-Stipendiums des Mitteleuropäischen Wirtschaftstages. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle herzlichst zu danken.

Es freut mich, daß ich nochmals die Gelegenheit habe, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Gerlach, für sein Entgegenkommen, seine wertvollen Ratschläge wie anregenden Hinweise meine Dankbarkeit auszusprechen. Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. D. Hondros und der Universität Athen bestens für den mir gewährten Urlaub.

München, Physikalisches Institut der Universität, Ende März 1938.

Ultraschallwellen als optischer Verschuß*).

Von **O. Maereks** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1938.)

Ultraschallwellen in Flüssigkeiten lassen sich zur hochfrequenten Lichtunterbrechungen verwenden. Die erzielbare Modulation ist im hohen Grade von der bestmöglichen Realisierung stehender Wellen abhängig, die sich nur in einem homogenen Schallfeld ausbilden können. Mittels der Schlierenmethode wird die Homogenität des Schallfeldes geprüft und verbessert und gleichzeitig der Modulationsgrad an der stroboskopischen Abbildung einer fortschreitenden Schallwelle abgeschätzt. Einige Aufnahmen zeigen den Zusammenhang von Schallfeldform und Modulation. Auf diese Weise wird es möglich, auch bei Frequenzen über 10^7 Hertz noch ausgezeichnete Modulation zu erzielen.

Zur hochfrequenten Lichtunterbrechung stand bislang nur die Kerr-Optik zur Verfügung, da alle mechanischen Verschlüsse bei Unterbrechungsfrequenzen über 10^4 Hertz versagen. Die Kerr-Zelle dieser Optik stellt einen Kondensator dar, der im Schwingungskreis eines auf die Unterbrechungsfrequenz abgestimmten Senders liegt. Das zur Füllung der Zelle dienende Nitrobenzol weist bei hohen Unterbrechungsfrequenzen erhebliche dielektrische Verluste auf, die bei den zur maximalen Aufhellung nötigen Spannungen eine starke Erwärmung der Zelle zur Folge haben. Hierdurch ändert sich die DK des Nitrobenzols und damit die Senderfrequenz. Da diese Frequenz in die meisten Messungen eingeht, führt ihre Änderung während des Meßvorgangs zu einer Verfälschung des Resultats. So gibt Szymanowski¹⁾ an, daß sich die Zellen seines Fluorometers in einer Minute um 5^0 erwärmten. Da eine Erwärmung von $0,5^0$ das Resultat bereits beeinflusste, standen ihm zur Gewinnung eines Meßpunktes nur etwa 7 sec zur Verfügung; dann mußte die Apparatur abgeschaltet und die Einstellung des ursprünglichen Temperaturniveaus abgewartet werden. Hierdurch wird die Messung natürlich sehr erschwert. Gleichzeitig ergibt sich daraus die Unmöglichkeit, lichtschwache Substanzen zu untersuchen, deren Helligkeit zur visuellen Beobachtung nicht mehr ausreicht und die bei photographischer Registrierung eine lange Belichtungszeit erfordern. Schließlich ist es schwierig, die hohen, der Kerr-Zelle zugeführten Spannungen konstant zu halten. Da die Doppelbrechung in der Zelle vom Quadrat der Spannung abhängig ist, liegt hierin eine große, schwer zu kontrollierende Fehlerquelle.

*) D 7. Gekürzte Jenaer Dissertation. 1. Teil.

¹⁾ W. Szymanowski, ZS. f. Phys. **95**, 440, 1935.

Ein weiterer Nachteil der Kerr-Optik besteht in der Undurchlässigkeit des Nitrobenzols für UV. Da sich andere Substanzen wegen des zu geringen Kerr-Effektes nicht verwenden lassen, war eine hochfrequente Lichtunterbrechung im UV bislang überhaupt nicht durchführbar.

Die hier aufgeführten Nachteile der Kerr-Optik sind so schwerwiegend, daß es berechtigt erscheint, nach besseren Methoden der hochfrequenten Lichtmodulation zu suchen. Die Beschreibung einer solchen Methode bildet den ersten Teil vorliegender Arbeit. Der zweite Teil umfaßt den Ausbau dieser Methode zu einem universell verwendbaren Fluorometer.

Es wurde schon früher gezeigt¹⁾, daß mittels Ultraschallwellen hochfrequente Lichtmodulation durchgeführt werden kann. Die prinzipielle Anordnung sei hier nochmals kurz angeführt. Sie ist in Fig. 1 dargestellt.

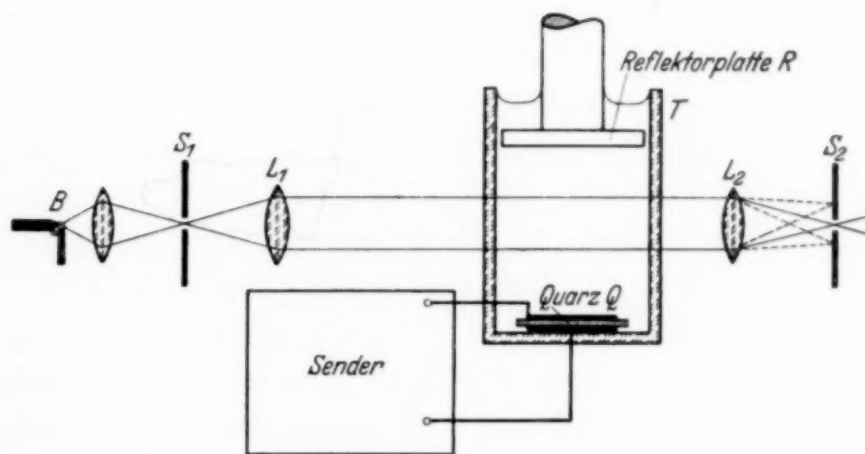


Fig. 1. Grundsätzliche Anordnung zur Lichtmodulation mittels Ultraschall.

In einem mit einer beliebigen, gut isolierenden Flüssigkeit gefüllten Trog T werden durch den Piezoquarz Q , der mit einem Sender gekoppelt ist, Schallwellen erzeugt, wenn der Sender auf die Eigenfrequenz des Quarzes abgestimmt ist. Debye und Sears²⁾ haben gezeigt, daß diese Schallwellen wie ein optisches Gitter wirken, wenn man sie in geeigneter Weise mit Licht durchstrahlt. Hierzu wird ein Spalt S_1 , der parallel zur Schallwellenfront steht, durch eine Lichtquelle B intensiv beleuchtet. Hinter S_1 wird das Licht durch die Linse L_1 parallel gemacht und durchstrahlt den Trog T parallel zum Quarz Q . Eine zweite Linse L_2 bildet S_1 auf den Spalt S_2 ab. Durch die Gitterwirkung der Schallwelle entstehen dann in der Ebene von S_2 mehrere Beugungsbilder von S_1 . Wird der Sender ausgeschaltet und damit die Erregung einer Schallwelle unterdrückt, verschwinden natürlich diese Beugungsbilder und auf S_2 bleibt nur noch die direkte

¹⁾ O. Maercks, Phys. ZS. **37**, 562, 1936. — ²⁾ P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Washington **18**, 409, 1932.

Abbildung von S_1 zurück. Diese Abbildung soll künftig als nullte Ordnung bezeichnet werden. (Die symmetrisch zu ihr liegenden Beugungsbilder sind dann die $\pm 1, \pm 2, \dots, n$ te Ordnung.)

Wird jetzt über dem Quarz eine Reflektorplatte R derart angebracht, daß ihre Ebene parallel zur Ebene des Quarzes ist und ihr Abstand ein ganzes Vielfaches der halben Schallwellenlänge beträgt, dann entstehen zwischen Quarz und Reflektorplatte durch Reflexion stehende Wellen. Die Amplitude einer stehenden Welle ist zeitlich nicht konstant. Ist ν ihre Frequenz, dann geht die Amplitude 2ν mal durch Null und erreicht 2ν mal einen Maximalwert. Betrachtet man diese stehende Welle als optisches Gitter, so hat sie folgende Eigenschaften. In dem Augenblick, in dem ihre Amplitude den Wert Null erreicht, ist keine optische Wirkung und damit keine Beugungserscheinung vorhanden: Das gesamte von S_1 ausgehende Licht wird in der nullten Ordnung vereinigt. Wächst jetzt die Amplitude, so tritt die Gitterwirkung in immer höherem Maße ein. Bei Erreichen des Amplitudenmaximums hat auch die Zahl der erscheinenden Beugungsbilder ihr Maximum erreicht. Da das Licht aus der nullten Ordnung abgelenkt wird, sinkt die Intensität dieser Ordnung beim Erscheinen höherer Ordnungen und umgekehrt. Wie schon gezeigt, spielt sich dieser Vorgang 2ν mal sec^{-1} ab. Da S_1 auf dem Spalt S_2 abgebildet war, kann S_2 als sekundäre Lichtquelle angesehen werden, deren Intensität sich 2ν mal sec^{-1} ändert. Ebenso kann man statt der nullten Ordnung eine beliebige andere Ordnung in S_2 abbilden oder die höheren Ordnungen überhaupt durchlassen und nur die nullte ausblenden. Hierdurch hat man es in der Hand, den zeitlichen Intensitätsverlauf des Lichtes hinter S_2 fast beliebig zu variieren.

Beim Arbeiten mit der beschriebenen Modulationseinrichtung stellte sich immer wieder heraus, daß die Einstellung auf besten Modulationsgrad äußerst kritisch war. Diese Einstellung ist identisch mit der möglichst guten Realisierung einer stehenden Welle zwischen Quarz und Reflektor. Es blieb also zu untersuchen, wie diese Einstellung erleichtert und verbessert werden kann. Vor allem mußte ein Kriterium gefunden werden, das das Vorhandensein stehender Wellen eindeutig anzeigt.

Im allgemeinen wird das Auftreten einer maximalen Zahl von Ordnungen im Beugungsspektrum als Zeichen für die Existenz einer stehenden Schallwelle angesehen. Man sagt sich: „In diesem Falle trifft die reflektierte Welle gerade in der richtigen Phase auf den Quarz, wodurch er entdämpft wird und eine größere Schallenergie abstrahlt. Die Vergrößerung der Schallenergie zeigt sich dann im Anwachsen der Zahl der Beugungsspektren.“

Diese Überlegung ist aber nur unter der Voraussetzung richtig, daß der Quarz homogen schwingt, also eine ebene Welle erzeugt, was leider nur selten der Fall ist. Nimmt man, wie es der Wirklichkeit entspricht, auf dem Quarz Zonen starker und geringer Schallabstrahlung an, dann besagt dieses Kriterium nur, daß bei einer bestimmten Stellung von Quarz und Reflektor eine Zone starker Schallabstrahlung besonders angeregt wird. Es konnte immer wieder beobachtet werden, daß das Auftreten vieler Beugungsordnungen absolut nicht mit dem Zustand bester Modulation identisch ist und daher nicht als Zeichen einer exakten stehenden Welle angesehen werden kann.

Auch das Sichtbarwerden von Konvergenzlinien bei einer Abbildung des Schallfeldes kann nicht als Kriterium für stehende Wellen angesehen werden. Diese Konvergenzlinien sind bei Frequenzen über 10^7 Hertz immer vorhanden, auch wenn Quarz und Reflektor einen merklichen Winkel gegeneinander bilden. Sie sind wohl als Spuren der Amplitudenmaxima von Kombinationswellen zu deuten, die von Schallstrahlen gebildet werden, die unter verschiedenen Winkeln zueinander verlaufen. Ein einfaches Beispiel hierfür ist das Sichtbarwerden einer unter 45° reflektierten fortschreitenden Schallwelle¹⁾, die einem parallel zum Reflektor verlaufenden Streifensystem vom Abstand $\lambda/2$ entspricht.

Aus allem sieht man schon, daß die wichtigste Forderung für das Zustandekommen stehender Wellen in der Abstrahlung ebener, homogener Wellen vom Quarz besteht, denn nur eine ebene, homogene Welle kann in sich selbst reflektiert werden. Wenn diese Forderung erfüllt ist, werden sich die anderen Bedingungen, nämlich absolute Parallelität, von Quarz und Reflektor sowie ein Abstand zwischen beiden, der ein Vielfaches von $\lambda/2$ betragen muß, leicht verwirklichen lassen.

Es mußte also zunächst die Form der Schallabstrahlung vom Quarz untersucht werden. Eine Möglichkeit hierzu bietet die „Schlierenmethode“²⁾. Gleichzeitig mußte aber auch eine Anordnung gefunden werden, die die auftretende Lichtmodulation wenigstens qualitativ zu prüfen gestattet.

Sehr gut hat sich hierzu die Abbildung einer fortschreitenden Schallwelle bewährt, die mittels der bekannten Modulationsanordnung stroboskopisch beleuchtet wird³⁾. Bei stroboskopischer Beleuchtung erscheinen die Konvergenzstreifen, die sich bei einer fortschreitenden Welle mit Schall-

¹⁾ E. Hiedemann, ZS. f. Phys. **102**, 253, 1936. — ²⁾ R. Bär, Helv. Phys. Acta **9**, 613, 1936. — ³⁾ O. Maercks, Phys. ZS. **37**, 562, 1936; E. Hiedemann u. K. Hoesch, ZS. f. Phys. **102**, 253, 1936.

geschwindigkeit fortbewegen, ruhend in einem Abstand von $\lambda/2$, wenn die Beleuchtung, wie es hier der Fall ist, mit der doppelten Schallfrequenz erfolgt. Die Streifen werden um so kontrastreicher sein, je besser das eingestrahlte Licht durchmoduliert ist, während ihre Breite ein Maß für die Aufhellungszeit ergibt.

Aus dieser Überlegung heraus entstand die in Fig. 2 gezeigte Anordnung. Das von einer spaltförmigen Blende ausgehende parallele Licht durchstrahlt den Trog T_1 parallel zum Reflektor R und dem Quarz Q_1 und wird von der Linse L_1 auf dem Spalt S konzentriert. Dieser Teil deckt sich völlig mit der ursprünglichen Modulationseinrichtung. Hinter S befindet sich eine halbdurchlässige Platte H , die einen Teil des Lichtes ablenkt. Dieses Licht

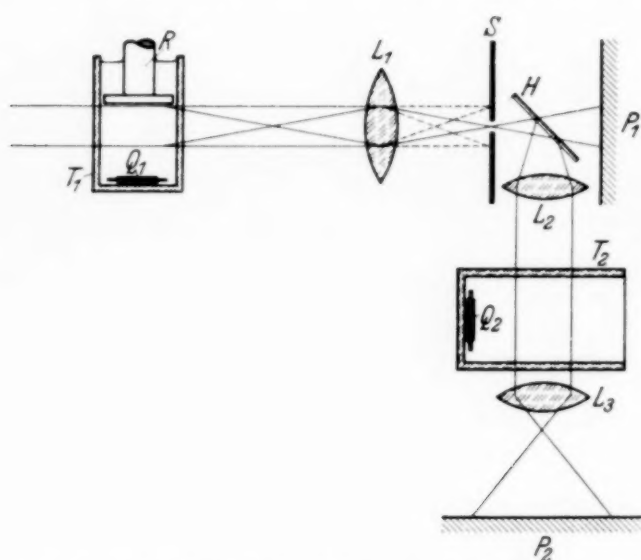


Fig. 2. Anordnung zur Untersuchung der Schallfeldform und des Modulationsgrades.

wird durch L_2 wieder parallel gemacht und durchstrahlt den Trog T_2 parallel zum Quarz Q_2 , der eine fortschreitende Welle erzeugt, die durch L_3 stark vergrößert auf der Mattscheibe P_2 abgebildet wird. Der von H nicht abgelenkte Lichtanteil trifft auf die Mattscheibe P_1 , auf der L_1 eine zwischen R und Q_1 liegende Ebene abbildet.

Ist der Spalt S so eingestellt, daß nur die nullte

Ordnung der durch Q_1 erzeugten Beugungsbilder durchgelassen wird, dann wird sich beim Vorhandensein einer ebenen Welle zwischen R und Q_1 das auf der Mattscheibe P_1 abgebildete Feld gleichmäßig verdunkeln, denn aus allen Punkten der abgebildeten Ebene wird gleichmäßig viel Licht in die höheren Ordnungen gebeugt. Ist die Schallwelle dagegen inhomogen, dann werden sich die Stellen größerer Schallenergie als dunkle Streifen auf der Mattscheibe P_1 abzeichnen. Gleichzeitig mit dieser Schallfeldabbildung gestattet dann P_1 eine Kontrolle des Modulationsgrades.

Der Zusammenhang zwischen Schallfeld und Modulation läßt sich am besten an der in Fig. 3 dargestellten Photomontage erklären. Die Lage von Quarz und Reflektor zum Schallfeld ist eingezeichnet. Unter der Abbildung des Schallfeldes befindet sich jeweils das zur Modulationskontrolle dienende Bild einer fortschreitenden Welle. Beide Bilder wurden gleich-

zeitig dadurch aufgenommen, daß die in Fig. 2 eingezeichneten Mattscheiben P_1 und P_2 durch photographische Platten ersetzt wurden. Fig. 3c stellt ein typisch inhomogenes Schallfeld dar. Eine stehende Welle ist nicht vorhanden, denn das darunter befindliche Bild der fortschreitenden Welle zeigt keinerlei Spuren vom Sichtbarwerden der Konvergenzlinien. Die Ausbildung einer stehenden Welle kann auch gar nicht zustande kommen, denn erstens ändert sich die Form des Schallfeldes mit der dem Quarz zugeführten Energie, also mit der Druckamplitude; bei einer stehenden Welle wechselt aber diese Amplitude ständig zwischen Null und einem Maximum. Zweitens verlaufen die Wellenfronten nicht senkrecht zur

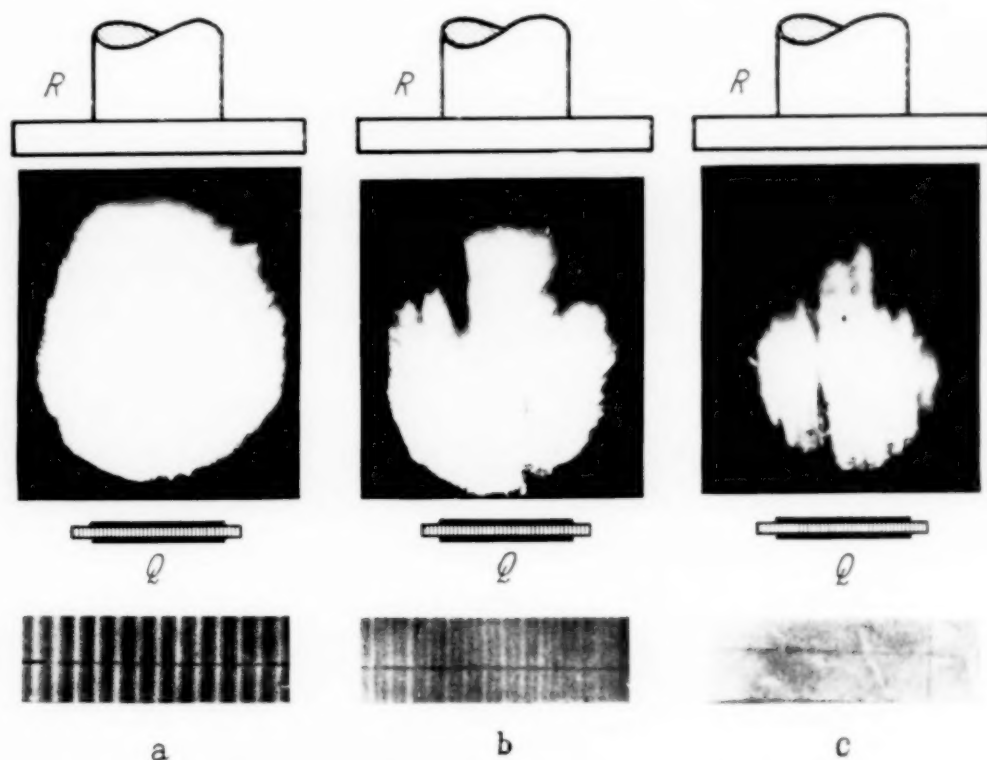


Fig. 3. Abhängigkeit des Modulationsgrades von der Homogenität des Schallfeldes.

Quarzoberfläche und werden somit ständig unter anderen Winkeln reflektiert. Diesen Zustand möchte ich als „Normalfall“ bezeichnen, da die Form der inhomogenen Schallabstrahlung zunächst immer auftritt und erst durch Korrektur der Einstellung — Quarzebene zu Reflektorebene — unter ständiger Beobachtung des Schallfeldes beseitigt werden kann.

In Fig. 3b ist die Form des Schallfeldes durch diese Korrektur schon erheblich verbessert worden. Man sieht hier die Konvergenzlinien der fortschreitenden Welle bereits ganz gut, doch scheint der Grundschwingung noch eine schwächer sichtbare Oberwelle überlagert zu sein. Ob diese Oberwelligkeit auf einer Rückbeugung des Lichtes in die nullte Ordnung

beruht, oder ob zwei phasenverschobene stehende Wellen gleichzeitig vorhanden sind, kann nicht entschieden werden.

In Fig. 3a ist das Schallfeld völlig homogen gemacht. Dies wurde durch eine weitere Korrektur an der Einstellung — Quarzebene, Reflektor — und durch Verringern der Spannung am Quarz erreicht. Wie man sieht, entspricht diesem Zustand eine ausgezeichnete Modulation. Die Konvergenzlinien der fortschreitenden Welle treten sehr kontrastreich hervor und ihre Breite ist klein im Verhältnis zur Wellenlänge, woraus auf eine kurze Aufhellungsdauer geschlossen werden kann.

Wie sehr diese einfachen Hilfseinrichtungen die Einstellung besten Modulationsgrades erleichtert, mag daraus hervorgehen, daß bei einer Schallfrequenz von $5 \cdot 10^6$ Hertz die Einstellung stehender Wellen zuerst durchschnittlich vier bis fünf Stunden dauerte und bei Frequenzen über 10^7 Hertz überhaupt nicht mehr durchführbar war. Mit der oben beschriebenen Hilfseinrichtung ist die Einstellung auch bei höchsten Frequenzen in etwa 10 Minuten erledigt.

Bei den Aufnahmen der Fig. 3 dienten als Schallerzeuger zwei Turmaline, die für eine Frequenz von $1,36 \cdot 10^7$ Hertz geschliffen waren. Sie hatten die Form von Kreisscheiben von 2 bzw. 2,2 cm Durchmesser. Der größere Turmalin diente zur Erzeugung der fortschreitenden Welle. Wegen der großen Dämpfung durch die umgehende Flüssigkeit ließen sich beide Turmaline im Bereich von $1,3$ bis $1,4 \cdot 10^7$ Hertz zu kräftigen Schwingungen erregen. Dabei zeigte es sich, daß die Schallabstrahlung um so homogener war, je kleiner die Erregungsfrequenz gegenüber der Eigenfrequenz gewählt wurde. Die Aufnahmen der Fig. 3 wurden bei einer Frequenz von $1,3 \cdot 10^7$ Hertz gewonnen.

Mit Quarzen ließen sich prinzipiell die gleichen Ergebnisse erzielen, nur war hier die Einstellung kritischer. Es war dabei gleichgültig, ob ein 20 m-Quarz in der Grundschiwingung oder ein 100 m-Quarz in der 5. Harmonischen erregt wurde. In beiden Fällen konnte gleiche Homogenität des Schallfeldes erreicht werden. Allerdings standen nur Quarze in Straubelscher Umrandung¹⁾ zur Verfügung. Ob sich gewöhnliche, rechtwinklig geschnittene Quarze ebenfalls eignen, konnte nicht geprüft werden. Auch die Quarze arbeiten am besten, wenn sie mit einer Frequenz erregt werden, die unterhalb der Eigenfrequenz liegt. Als Schallträger diente in allen Fällen Toluol, das wegen seiner geringen Schallabsorption auch bei Frequenzen von einigen 10^7 Hertz noch eine genügende Intensität der reflektierten Welle gewährleistet.

¹⁾ H. Straubel, ZS. f. Hochfrequenztechn. 38. 11. 1931.

Zusammenfassung.

Eine neue Methode hochfrequenter Lichtmodulation mittels stehender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten wird beschrieben. Diese Schallwellen wirken als optisches Gitter, wenn man sie in geeigneter Weise mit Licht durchstrahlt, d. h. das Licht einer primären Lichtquelle wird bei der Abbildung auf mehrere Beugungsbilder verteilt. Bei einer stehenden Welle geht die Druckamplitude $2 \nu \text{ sec}^{-1}$ durch 0, wenn ν die Frequenz der Welle ist; der Druckamplitude 0 entspricht aber ein Verschwinden der Gitterwirkung, das gesamte abgebeugte Licht wird also in diesem Augenblick in der direkten Abbildung vereinigt. Dieser Vorgang wiederholt sich $2 \nu \text{ sec}^{-1}$. Wird daher an die Stelle der direkten Abbildung eine Blende gesetzt, die so bemessen ist, daß sie wohl vom Licht der Abbildung, nicht aber von dem der Beugungsbilder passiert werden kann, dann stellt diese Blende eine sekundäre Lichtquelle dar, deren Intensität mit der Frequenz 2ν moduliert ist. Das gleiche läßt sich erreichen, wenn man die direkte Abbildung abdeckt und nur das Licht der Beugungsbilder passieren läßt.

Der Modulationsgrad dieser Anordnung ist in hohem Grade von der möglichst guten Realisierung einer homogenen, stehenden Welle abhängig. Es wird ein Verfahren angegeben, daß mittels der Schlierenmethode die Einstellung eines homogenen Schallfeldes und bester Modulation gestattet.

Diese Art der Lichtmodulation ist im Gegensatz zur Kerr-Optik nicht an die Verwendung einer bestimmten Flüssigkeit gebunden, eignet sich also auch zur Verwendung im UV. Da ein Piezoquarz als Steuerorgan dient, wird eine gute Frequenzkonstanz erreicht. Die Anordnung ist ferner unempfindlich gegen Spannungsschwankungen und benötigt nur die geringe Steuerenergie von etwa 0,5 Watt, während zum Betrieb einer Kerr-Zelle gleicher Lichtdurchlässigkeit etwa 100 Watt erforderlich sind. Durch diese geringe Steuerenergie kommt die bei der Kerr-Zelle störende Erwärmung in Fortfall, die Anordnung arbeitet also auch mit guter zeitlicher Konstanz.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

Messung der elastischen Konstanten von durchsichtigen isotropen Festkörpern nach einer neuen Methode *).

Von **Karl Hein Hoesch** in Köln.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1938.)

Die von Hiedemann und Mitarbeitern entwickelte Sichtbarmachungsmethode zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten wird auf durchsichtige, isotrope Festkörper erweitert. Das Schall- und Schubwellengitter wird in prinzipiell gleicher Weise wie bei Flüssigkeiten sichtbar gemacht und ausgemessen. Aus Wellenlänge und Frequenz werden die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der elastischen Wellen gemessen, die für den isotropen Körper zwei unabhängige elastische Konstanten darstellen. Durch eingehende Temperaturmessungen am schwingenden Glaskörper mittels eines Widerstandsthermometers in Brückenschaltung kann der Temperaturverlauf während der Messung bestimmt werden. Für 16 Schottische Gläser werden aus den gemessenen Geschwindigkeiten und der Dichte der Elastizitäts- und Torsionsmodul und die Poissonsche Konstante berechnet. Der Elastizitäts- und Torsionsmodul werden mit einer Genauigkeit von 0,6%, die Poissonsche Konstante mit einer Genauigkeit von 1,4% bestimmt.

Einleitung und Problemstellung. Zur Bestimmung der elastischen Konstanten von Festkörpern kann man bekanntlich sowohl statische wie dynamische Methoden verwenden. Bei statischen Messungen bilden elastische Nachwirkungen eine Fehlerquelle, die bei den dynamischen Verfahren vermieden wird. Bei den älteren dynamischen Methoden wurde meist nur mit niedrigen Eigenfrequenzen gearbeitet, bei denen die Berechnung der elastischen Konstanten aus den Meßdaten eine Berücksichtigung der jeweiligen Randbedingungen erfordert, die oft umständlich ist und nicht in allen Fällen exakt durchgeführt werden kann. Bei sehr hohen Harmonischen einer Grundschiwingung können die Randbedingungen insofern vernachlässigt werden, als die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der elastischen Wellen in dem schwingenden Körper dann praktisch gleich denjenigen für den Fall des unbegrenzten Mediums sind. Aus Messungen bei sehr hohen Eigenfrequenzen kann man daher die elastischen Konstanten besonders einfach bestimmen, wobei unsichere Korrekturen vermieden werden. Zur Untersuchung von in hohen Eigenschwingungen erregten durchsichtigen Gläsern erscheinen die optischen Methoden besonders geeignet.

*) D. 38.

Die optischen Methoden der Ultraschallforschung beruhen bekanntlich auf der von Debye und Sears¹⁾ und fast gleichzeitig von Lucas und Biquard²⁾ festgestellten Erscheinung, daß Ultraschallwellen als optisches Gitter wirken können. Debye und Sears benutzten diesen Beugungseffekt zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit, indem sie aus den Abständen der Beugungsordnungen die Gitterkonstante, d. h. die Ultraschallwellenlänge, ermittelten. In dem bis jetzt gut zugänglichen Frequenzgebiet ist die Schallwellenlänge und damit das Beugungsgitter noch relativ grob, so daß eine direkte Ausmessung des Gitters mittels Mikroskop und Komparator mit größerer Genauigkeit ausgeführt werden könnte. Aus diesen Überlegungen heraus entwickelten Hiedemann und Mitarbeiter systematisch eine Methode, mit der das Ultraschallwellengitter sichtbar gemacht werden kann und begründeten hierauf, zunächst für Flüssigkeiten, eine Methode hoher Absolutgenauigkeit zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten³⁾. Bei durchsichtigen Festkörpern ist im bisher benutzten Frequenzgebiet die Überlegenheit der direkten Ausmessung des Gitters gegenüber der Bestimmung aus den Beugungswinkeln noch größer als bei Flüssigkeiten, da die Schallgeschwindigkeit und damit die Wellenlänge in festen Körpern bei gleicher Frequenz etwa viermal größer ist als in Flüssigkeiten, und daher die Beugungswinkel nur etwa ein Viertel derer von Flüssigkeiten betragen. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten sind in festen Körpern formelastische Kräfte vorhanden, so daß außer den reinen Kompressionswellen noch andere elastische Wellen auftreten können. Schaefer und Bergmann⁴⁾ haben zuerst Beugungserscheinungen an hochfrequenten, elastischen Wellen gefunden, die, wie sie erkannten, nicht von reinen Schallwellen herrühren konnten; sie erklärten diese als Beugung an reinen Transversalwellen, da die aus den Beugungswinkeln berechnete Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit der für Transversalwellen theoretisch zu erwartenden übereinstimmt. [Hiedemann und Hoesch⁵⁾ haben später darauf hingewiesen, daß die Geschwindigkeit elastischer BiegeWellen bei hohen Eigenfrequenzen gleich derjenigen von reinen Transversalwellen ist und halten es auf Grund von experimentellen Untersuchungen im polarisierten Lichte und aus theoretischen Erwägungen für wahrscheinlicher, daß die von

¹⁾ P. Debye and F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S. A.) **18**, 410, 1932. — ²⁾ R. Lucas et P. Biquard, C. R. (Paris) **194**, 2131, 1932. —

³⁾ Vgl. z. B. Ch. Bachem u. E. Hiedemann, ZS. f. Phys. **94**, 68, 1935; Ch. Bachem, ebenda **101**, 541, 1936; N. Seifen, ebenda **108**, 681, 1938. —

⁴⁾ Cl. Schaefer u. L. Bergmann, Berl. Ber. 1934, S. 192 und 1935, S. 222.

— ⁵⁾ E. Hiedemann, u. K. H. Hoesch, ZS. f. Phys. **98**, 141, 1935; Naturwiss. **24**, 60, 1936.

Schaefer und Bergmann entdeckten Beugungserscheinungen durch Biegewellen verursacht werden.] Hiedemann und Hoesch fanden — worauf weiter unten noch näher eingegangen wird —, daß im polarisierten Lichte ein Gitter beobachtet werden kann, das Hiedemann¹⁾ zuerst Transversalwellen zuschrieb und später²⁾ den transversalen Anteilen von Biegewellen. Da unter den benutzten experimentellen Bedingungen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Biegewellen gleich derjenigen von reinen Transversalwellen ist, so erlaubt die Ausmessung dieses Gitters die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Transversalwellen; es wird daher kurz als Schubwellengitter bezeichnet werden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Schall- und Schub- (bzw. Biege-) Wellen an hochfrequent schwingenden Glaskörpern nach der Sichtbarmachungsmethode zu bestimmen, die für den isotropen Körper unter gewissen Bedingungen zwei unabhängige elastische Konstanten darstellen. Aus den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten sollen der Elastizitäts- und der Torsionsmodul und die Poissonsche Konstante berechnet werden.

Diskussion der bisherigen Meßmethoden. M. Bauschinger³⁾ gab einen geeigneten Apparat an, um die Verlängerung eines vertikal aufgehängten Stabes in Abhängigkeit von der Belastung mittels Spiegelablesung zu messen. Er berechnete aus den gemessenen Daten und dem Querschnitt den Elastizitätsmodul. Grüneisen⁴⁾ verbesserte diese Methode so, daß er die Längenänderung mittels Newtonscher Interferenzstreifen messen konnte. Aus seinen Messungen ergaben sich die statischen Elastizitätsmoduln mit einer Genauigkeit von etwa 1,5%. Aus der Durchbiegung von Stäben, die horizontal an den Enden auf Schneiden gelagert und in der Mitte belastet wurden, konnten Kirchhoff⁵⁾ und später Pscheidl⁶⁾ den Elastizitätsmodul bestimmen, indem sie mit Hilfe von Spiegeln die Neigung der Endflächen ermittelten. Eingehende Messungen nach dieser Methode führte König⁷⁾ aus. (Aus seinen Werten ergibt sich eine Reproduzierbarkeit von etwa 0,01%, die aber noch keinen Schluß auf die Absolutgenauigkeit zuläßt, da später gezeigt wurde, daß die von ihm angewendeten Korrekturen für diese Genauigkeit noch unzulänglich waren.)

Der Torsionsmodul ist in prinzipiell ähnlicher Weise gemessen worden, indem das Material an Stelle von Druck und Zug einer Torsion unterworfen und die zu einem bestimmten Winkel gehörige Kraft gemessen wurde. Auch hier gelangt man durch Anwendung der Spiegelablesung an den Enden der Meßlänge zu höheren Genauigkeiten.

Die dynamische Bestimmung des Elastizitätsmoduls beruht im Prinzip auf der Messung der Schallgeschwindigkeit aus Wellenlänge und zugehöriger

¹⁾ E. Hiedemann, ZS. f. Phys. **96**, 273, 1935; Nature **136**, 337, 1935. — ²⁾ E. Hiedemann u. K. H. Hoesch, ZS. f. Phys. **98**, 141, 1935; Naturwiss. **24**, 60, 1935. — ³⁾ M. Bauschinger, Mitt. Mech.-Tech. Lab. T. H. München 1883—1888. — ⁴⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **22**, 801, 1902. — ⁵⁾ G. Kirchhoff, Ann. d. Phys. **108**, 369, 1859. — ⁶⁾ W. Pscheidl, Rep. d. Phys. **19**, 178, 1883. — ⁷⁾ A. König, Ann. d. Phys. **28**, 108, 1886.

Frequenz, und analog kann auch der Torsionsmodul aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Transversalwelle berechnet werden. Aus der Vielzahl der Arbeiten über diese Methoden seien hier nur die besonders wichtigen herausgegriffen. Grüneisen¹⁾ regte seine Versuchsstäbe zu ausreichend starken Longitudinalschwingungen an und ermittelte die Schallwellenlänge aus der Stablänge. Die Frequenz bestimmte er nach der Kundtschen Methode der Staubfiguren. Durch Einführen geeigneter Korrekturen, die die Luftfeuchtigkeit im Kundtschen Rohr berücksichtigen, konnte er eine gute Übereinstimmung mit den statischen Methoden erreichen. Von Goens²⁾ wurden weitergehende Korrekturen für diese Methode angegeben, die der Scherung Rechnung tragen sollen.

Voigt³⁾ bestimmte den Torsionsmodul auf dynamischem Wege, indem er einen vertikal aufgehängten Draht erzwungene Torsionsschwingungen ausführen ließ. Eine Anordnung zur Bestimmung des Torsionsmoduls mittels freier Torsionsschwingungen gab Schneebeli⁴⁾ an. Er ermittelte die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Transversalwellen aus Wellenlänge und zugehöriger Frequenz im Hörbereich.

Durch die Tatsache, daß die bisherigen Methoden fast ausschließlich nur eine einzige Konstante zu bestimmen gestatteten, waren naturgemäß die Werte der einzelnen Konstanten mit verschiedenen systematischen Fehlern behaftet. Die verschiedenen Fehlergrenzen sind auch z. T. dadurch bedingt, daß die für die einzelnen Methoden benötigten Materialstücke wesentliche Unterschiede in der Vorbehandlung und der Zusammensetzung aufwiesen.

Das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation stellt eine weitere elastische Konstante eines Mediums dar. Die direkte Messung dieser Poissonschen Konstanten bietet wegen der Kleinheit der auftretenden Formänderungen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Von Cornu⁵⁾ wurde eine Methode angegeben, nach der die statische Formänderung bei sattelförmiger Durchbiegung von Platten mittels Newtonscher Interferenzstreifen gemessen werden kann. Straubel⁶⁾ und Jessop⁷⁾ führten eingehende Messungen nach dieser Methode aus. Die mit dieser Anordnung erreichte Genauigkeit gibt Straubel zu 0,5% an.

Grüneisen⁸⁾ stellte sich die Aufgabe, die von der Theorie angegebenen Beziehungen zwischen Elastizitäts-, Torsionsmodul und der Poissonschen Konstanten experimentell zu prüfen. Er erweiterte die schon früher von ihm benutzte Methode derart, daß gleichzeitig mit der Längsdehnung auch die Querkontraktion mittels Interferenzstreifen gemessen werden konnte. Diese Anordnung ist bisher die einzige, welche erlaubt, die Poissonsche Konstante einer direkten Messung gemäß ihrer Definition zugänglich zu machen. Den Torsionsmodul bestimmte Grüneisen an den gleichen Stäben aus freien Torsionsschwingungen. Nach Berücksichtigung entsprechender Korrekturen konnte aus dem Elastizitäts- und Torsionsmodul die Poissonsche Konstante berechnet und mit den Werten verglichen werden, die sich aus der direkten statischen Messung ergaben. Bei der Mehrzahl der Stäbe waren die Differenzen kleiner als 0,5%.

¹⁾ E. Grüneisen, *Ann. d. Phys.* **22**, 816, 1907. — ²⁾ E. Goens, ebenda. **11**, 649, 1931. — ³⁾ W. Voigt, ebenda. **48**, 674, 1893. — ⁴⁾ H. Schneebeli, ebenda. **140**, 608, 1870. — ⁵⁾ M. Cornu, *C. R. (Paris)* **69**, 333, 1869. — ⁶⁾ R. Straubel, *Ann. d. Phys.* **68**, 369, 1899. — ⁷⁾ H. T. Jessop, *Phil. Mag.* **42**, 551, 1921. — ⁸⁾ E. Grüneisen, *Ann. d. Phys.* **25**, 825, 1908.

Die Entwicklung der neuen Meßmethode. Lucas und Biquard¹⁾ hatten festgestellt, daß ein schwingender Quarz als optisches Gitter wirkt. Hiedemann und Mitarbeiter²⁾ konnten dieses Gitter sichtbar machen und in gleicher Weise wie bei Flüssigkeiten mit großer Genauigkeit ausmessen.

Es lag nun nahe, andere Festkörper zu Ultraschallschwingungen anzuregen und das Schallwellengitter in der gleichen Weise sichtbar zu machen. Zu diesem Zweck wurde versucht, Glasquader mittels einer aufgelegten Piezoquarzplatte zu hochfrequenten, mechanischen Schwingungen anzuregen. Um eine für die Lichtbeugung ausreichende Amplitude der Schwingung im Glaskörper zu erreichen, mußte die Eigenfrequenz der Piezoquarzplatte mit einer Harmonischen des Glasblocks übereinstimmen. Die Dimensionen der Quarzplatte und des Glasquaders wurden nach folgenden Gesichtspunkten gewählt. Wegen der hohen Schallgeschwindigkeit in Glas fallen die Beugungswinkel nach Debye und Sears, die zunächst zum Nachweis der Schwingungen benutzt werden sollten, erst bei hohen Frequenzen in eine leicht zu beobachtende Größenordnung. Daher wurde die Frequenz zu etwa 5000 kHz gewählt. Da die Amplitude eines Quarzes auf der Grundwelle immer am größten ist, sollte sie möglichst zur Anregung des Glaskörpers benutzt werden. Um eine gleichmäßige Ausbreitung der Wellen im Glasquader zu erhalten, und um das Wellenfeld störungsfrei beobachten zu können, ferner, um von den bei niedrigen Harmonischen wirksamen Randbedingungen möglichst unabhängig zu werden, wurden die Dimensionen des Glaskörpers groß gegenüber der Wellenlänge gewählt, so daß sich eine Kantenlänge von etwa 20 mm ergab.

Bekanntlich ist bei einem in Luft schwingenden Piezoquarz die Dämpfung außerordentlich gering; wird durch den Quarz ein Glasblock erregt, so wird seine Dämpfung etwas vergrößert, jedoch so wenig, daß seine Resonanzkurve immer noch recht spitz bleibt. Durch künstliche Dämpfung eines erzwungen schwingenden Systems wird seine Resonanzkurve abgeflacht. Um dieses bei den benutzten Quarzplatten durchzuführen, wurden sie in ein Medium hoher Viskosität eingebettet. Dadurch wurde die Resonanzkurve so flach, daß bei den besten Quarzplatten noch bis zu etwa 20% ober- und unterhalb der natürlichen Eigenfrequenz ausreichende Amplituden im Glasblock erhalten werden konnten. Bei der gleichen Hochfrequenzspannung wurde natürlich entsprechend der Ab-

¹⁾ R. Lucas et P. Biquard, Journ. d. Phys. et le Radium (7) **3**, 464, 1932.
— ²⁾ E. Hiedemann, H. R. Asbach u. K. H. Hoesch, ZS. f. Phys. **90**, 322, 1934; Naturwiss. **22**, 465, 1934.

flachung der Resonanzkurve die Amplitude der Quarzschwingung erheblich geringer. Da für die Belastbarkeit der Quarzplatte (bei Spannungen unterhalb der Durchschlagsgrenze) ausschließlich die mechanische Amplitude maßgebend ist, konnte durch Vergrößerung der an den Quarz angelegten Wechsellspannung die Schallenergie wieder gesteigert werden, ohne daß eine mechanische Zerstörung zu befürchten war.

Bei der Wahl des Mediums, in das der Quarz eingebettet wurde, war noch ein zweiter wichtiger Gesichtspunkt maßgebend. Die Übertragung der Schallenergie an den Grenzflächen zweier Medien ist vom Verhältnis der Schallwiderstände $\rho \cdot v$ abhängig. Zwischen Glas und Quarz befindet sich eine Elektrode, so daß sich praktisch nicht vermeiden läßt, daß durch geringe Unebenheiten an den Grenzflächen kleine Luftzwischenräume auftreten. Da der Unterschied der Schallhärten von Luft gegenüber Quarz bzw. Glas außerordentlich groß ist, kann durch diese dünnen Luftspalte fast keine Schallübertragung in den Glaskörper stattfinden. Werden diese Zwischenräume jedoch mit einem Medium ausgefüllt, dessen Schallwiderstand in der gleichen Größenordnung liegt, wie die der angrenzenden Körper, so kann eine Übertragung der Schallenergie ohne große Verluste erfolgen. Bei der Wahl des oben genannten dämpfenden Mediums war also neben großer Viskosität in erster Linie der Schallwiderstand zu berücksichtigen.

In dem so angeregten Glasblock konnte das Auftreten der Beugungserscheinungen nach Debye und Sears nachgewiesen werden. Die Güte der erhaltenen stehenden Wellen ist natürlich von der Parallelität der Begrenzungsflächen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung abhängig. In prinzipiell ähnlicher Weise wie bei Flüssigkeiten gelang es, das Feld der stehenden Ultraschallwellen als helles Streifensystem sichtbar zu machen und durch Ausmessen desselben die Schallwellenlänge und damit die Schallgeschwindigkeit zu bestimmen. Die von Hiedemann und Bachem¹⁾ verwendete Anordnung zur Bestimmung des Streifenabstandes konnte auch hier Anwendung finden. Das von einem Kollimator ausgehende parallele Licht durchsetzt den Glasblock senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Schallwellen. Bei passender Einstellung des Mikroskops vor dem Glasblock kann das scharfe Streifensystem beobachtet werden. Der Glasblock wird mittels eines Komparators am feststehenden Mikroskop vorbeibewegt, so daß die einzelnen Streifen nacheinander unter den gleichen optischen Bedingungen mit dem Fadenkreuz zur Deckung gebracht werden können, so daß etwaige Mängel der Parallelität des verwendeten Lichtes eliminiert sind.

¹⁾ E. Hiedemann u. Ch. Bachem, ZS. f. Phys. 94, 68, 1935.

Bei der Verwendung von polarisiertem Licht konnte festgestellt werden¹⁾, daß an verschiedenen Stellen des Frequenzspektrums ein kontrastreicherer Streifensystem auftrat, wenn die Neigung der Polarisationssebene gegen die Wellenfronten etwa 45° betrug. Wurde dagegen die Polarisationssebene parallel zum Spalt und den Wellenfronten eingestellt, so wurden andere, kleinere Streifenabstände sichtbar, die ohne polarisiertes Licht überhaupt nicht aufzufinden waren, und auch dann nicht mehr gesehen werden konnten, wenn die Polarisationssebene um mehr als 15° aus dieser Richtung gedreht wurde. Dieses enge Streifensystem konnte nicht von einer zweiten Longitudinalwelle herrühren, die etwa infolge einer Mehrwelligkeit des Hochfrequenzgenerators angeregt wurde, da eine solche Mehrwelligkeit mit dem Frequenzmesser nicht festgestellt werden konnte.

Nach früheren Experimenten von Biot²⁾ und nach der Neumann-Voigtschen Theorie³⁾ der akzidentellen Doppelbrechung tritt bei Beobachtung im polarisierten Lichte dann maximale Aufhellung ein, wenn die Richtung der maximalen elastischen Beanspruchung mit der Polarisationssebene des eintretenden Lichtes einen Winkel von 45° einschließt. Daher wurde aus dem vorher erwähnten experimentellen Befund geschlossen, daß in den Richtungen, die unter 45° gegen die Schallwellenfronten geneigt sind, noch weitere elastische Beanspruchungen vorhanden sein müssen, die durch transversale elastische Wellen oder durch transversale Anteile elastischer Wellen entstehen können. Hiedemann⁴⁾ deutete daher das enge Streifensystem zuerst als Sichtbarmachung von Transversalwellen und zeigte, wie diese Annahme die Messung der elastischen Konstanten isotroper Festkörper erlaubt.

Aus a. a. O. ausgeführten Gründen haben Hiedemann und Hoesch später⁵⁾ das enge Streifensystem als verursacht durch die transversalen Anteile von Biegewellen gedeutet. Da Biege- und Schubwellen unter den benutzten experimentellen Bedingungen die gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben, führen beide Annahmen zu den gleichen elastischen Konstanten. In beiden Fällen können bei Beobachtung mit gekreuzten Nicols an elastischen Wellen, die senkrecht oder parallel zur Polarisationsrichtung fortschreiten, nur die Beugungserscheinungen an den transversalen Anteilen sichtbar werden. Die Beobachtung mit gekreuzten Nicols erlaubt

¹⁾ E. Hiedemann u. K. H. Hoesch, ZS. f. Phys. **96**, 268, 1935.

— ²⁾ J. B. Biot, Ann. de Chim. et Phys. (2) **13**, 151, 1820. — ³⁾ F. E. Neumann, Pogg. Ann. **54**, 449, 1841; Berl. Ber. 1841, Tl. 2, S. 1; W. Voigt, Ann. d. Phys. (4) **6**, 459, 1901. — ⁴⁾ E. Hiedemann, ZS. f. Phys. **96**, 273, 1935; Nature **136**, 337, 1935. — ⁵⁾ E. Hiedemann u. K. H. Hoesch, ZS. f. Phys. **98**, 141, 1935; Naturwiss. **24**, 60, 1936.

daher die Feststellung von Beugungserscheinungen, zu denen allein transversale und keine longitudinalen Anteile elastischer Wellen beigetragen haben. Da die Beugungserscheinungen am Schallwellengitter bekanntlich den am gewöhnlichen Strichgitter erhaltenen analog sind, und die Schaefer-Bergmannschen Beugungsbilder an schwingenden Gläsern im natürlichen Licht, zu denen longitudinale und transversale Anteile gleichzeitig beitragen, keine Besonderheiten erkennen ließen, erschien es interessant, die Beugung an transversalen Anteilen allein zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden die gekreuzten Nicols parallel oder senkrecht zur Erregungsrichtung eingestellt. In dieser Anordnung wurde eine gänzlich neue Beugungserscheinung entdeckt¹⁾, und zwar ein sehr lichtstarkes Liniendublett, das symmetrisch zu der durch die Nicols ausgelöschten nullten Ordnung lag. Der Abstand der beiden Linien war dabei größer als der Abstand der beiden ersten Ordnungen an Longitudinalwellen. Das Verhältnis der Beugungswinkel an longitudinalen und transversalen Wellen war gleich dem Verhältnis der engen und weiten Streifen.

Wie oben schon angedeutet, kann man aus der Ausmessung des Schubwellengitters die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schub- bzw. Biegewellen bestimmen. Um bei diesen Messungen eine möglichst hohe Genauigkeit zu erzielen, mußte die Schärfe und der Kontrastreichtum des Gitters so weit als möglich gesteigert werden, was durch Verwendung besonderer Quarze erreicht werden konnte.

Bever nun auf die experimentelle Ausführung der Messungen eingegangen wird, sollen zunächst die theoretischen Zusammenhänge zwischen den einzelnen elastischen Konstanten diskutiert werden. Aus der Theorie der Mechanik der Kontinua ergibt sich, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Biegewellen in einem gegebenen Körper sich mit wachsender Frequenz derjenigen der reinen Transversalwellen asymptotisch nähert. Um diesen Fall zu realisieren, ist es erforderlich, daß die Wellenlänge klein gegenüber der Kantenlänge wird. Das Verhältnis von Kantenlänge und halber Wellenlänge ist dabei als Ordnungszahl der Harmonischen definiert. Experimentell konnte nachgewiesen werden, daß oberhalb der 20. Harmonischen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Biegewelle bereits frequenzunabhängig ist, d. h. daß die Randbedingungen schon keinen Einfluß mehr auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit haben. Schaefer und Bergmann²⁾ konnten dies auch zeigen, indem sie Würfel und Kugeln aus dem

¹⁾ E. Hiedemann u. K. H. Hoesch, Naturwiss. **23**, 705, 1935. —

²⁾ Cl. Schaefer und L. Bergmann. Berl. Ber. 1934, S. 192 und 1935, S. 222.

gleichen Material untersucht, wo sie bei hohen Harmonischen keine Abhängigkeit von der Umrandung finden konnten. Aus der festgestellten Frequenzunabhängigkeit muß aber geschlossen werden, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der reinen Transversalwelle im unbegrenzten Medium bereits erreicht ist, deren Größe gegeben ist durch:

$$V_{tr} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}. \quad (1)$$

Bei der Ausbreitung der reinen Kompressionswellen ist der Sachverhalt ähnlich. Auch für diesen Fall konnte gezeigt werden, daß oberhalb der 13. Harmonischen die Randbedingungen schon keinen Einfluß mehr auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten haben. Hieraus ergibt sich, daß für die reinen Kompressionswellen die Gleichung für das unbegrenzte Medium

$$V_1 = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}. \quad (2)$$

angewendet werden muß. Es sei nochmals hervorgehoben, daß lediglich die Geschwindigkeiten schon die gleichen numerischen Werte erreicht haben wie im unbegrenzten Medium, daß jedoch die elastischen Vorgänge durchaus im endlich ausgedehnten Medium verlaufen. Zur Berechnung der elastischen Konstanten dienen folgende bekannte Beziehungen:

$$E = \frac{\mu (3\lambda + 2\mu)}{\lambda + 2\mu}; \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}; \quad (4)$$

und daraus:

$$E = 2\mu(1 + \sigma); \quad (5)$$

Da die Berechnung der elastischen Konstanten auf der Messung der beiden Geschwindigkeiten beruht, sollen sie zunächst als Funktion davon dargestellt werden. Aus (1) folgt

$$\mu = V_{tr}^2 \cdot \rho. \quad (1a)$$

Hieraus und aus (2) ergibt sich Gleichung (6)

$$\lambda = \rho (V_1^2 - 2V_{tr}^2). \quad (6)$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke von (1a) und (6) in die Gleichung (4) erhält man nach einfacher Umformung:

$$\sigma = \frac{2V_{tr}^2 - V_1^2}{2V_{tr}^2 - V_1^2}. \quad (7)$$

Setzt man $V_{tr}^2/V_1^2 = a$, so folgt:

$$\sigma = \frac{2a - 1}{2a - 2}.$$

Mittels einer Fehlerbetrachtung wurde die Genauigkeit der Methode für die einzelnen Konstanten ermittelt. Für eine Genauigkeit der Frequenzbestimmung von $5 \cdot 10^{-4}$ und eine Genauigkeit der Wellenlängenmessung von $1,3 \cdot 10^{-3}$ ergibt sich ohne Berücksichtigung der Temperaturschwankungen für beide Geschwindigkeiten ein relativer Fehler von $dV/V = \pm 1,8 \cdot 10^{-3}$. Der durch eine Temperaturänderung von $\pm 3^\circ \text{C}$ bedingte zusätzliche Fehler wurde aus dem Temperaturkoeffizienten von μ und q berechnet und ist für $V_{tr} = 3,7 \cdot 10^{-4}$ und für $V_1 = 6,8 \cdot 10^{-4}$, so daß sich bei Berücksichtigung dieser Werte $dV_{tr}/V_{tr} = \pm 2,2 \cdot 10^{-3}$ und $dV_1/V_1 = \pm 2,5 \cdot 10^{-3}$ ergeben. Die Dichte q wurde mit einer Genauigkeit von besser als $1 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Aus diesen Werten ergibt sich für den Elastizitäts- und Torsionsmodul je eine Genauigkeit von 0,6% und für die Poissonsche Konstante eine Genauigkeit von 1,4%.

Beschreibung der verwendeten Meßeinrichtung. Die zur Anregung der Piezoquarze benötigte Hochfrequenzwechselspannung wurde einem Hartley-Sender entnommen, der mit der Telefunkenröhre RS 282 bestückt ist. Das Schaltbild ist in Fig. 1 wiedergegeben. Diese Röhre ist speziell zur Erzeugung hoher Frequenzen geeignet, da sowohl Anode und Gitter, als auch die indirekt geheizte Kathode am Kopf der Röhre ausgeführt sind, so daß eine günstige Leitungsführung zum Schwingkreis des Senders ermöglicht wird. Die Abstimmkapazität ist unterteilt und besteht aus zwei Drehkondensatoren mit Glasendplatten von 100 bzw. 400 pF. Als Selbstinduktion wurden vier auswechselbare Spulen aus 7 mm-Kupferrohr benutzt, so daß ein Frequenzbereich von 2000 bis 40000 kHz überstrichen werden konnte. Die Gittervorspannung wird etwa zur Hälfte von der Anodenspannung abgezweigt und zur anderen Hälfte „automatisch“ erzeugt. An dem in der Kathodenleitung des Senders liegenden hochbelastbaren Regulierwiderstand von 1000 Ohm fällt ein Teil der Anodenspannung ab. Um diesen Betrag wird daher die Kathode positiver als das Gitter. An dem in der Gitterleitung liegenden festen Widerstand von 5000 Ohm entsteht je nach der Größe des auftretenden Gitterstromes eine zusätzliche Gittervorspannung. Diese Aufteilung bietet den großen Vorteil, daß immer eine dem Anodenstrom proportionale Gittervorspannung vorhanden ist, so daß bei etwaigem Aussetzen der Schwingungen eine Beschädigung des Röhrensystems durch den stark ansteigenden Anodenstrom nicht zu befürchten ist. Die Anodenspannung wird mit einem Gleichrichter erzeugt, dessen Schaltbild in Fig. 2 wiedergegeben ist. Er besteht aus zwei Hälften, die einen gemeinsamen Netztransformator haben und vollkommen symmetrisch sind. Beide Hälften leisten maximal je 800 Volt bei 125 mA und können mittels eines Schalters S_2 wahlweise parallel oder hintereinander geschaltet werden, so daß an den Ausgangsklemmen entweder 800 Volt bei 250 mA oder 1600 Volt bei 125 mA zur Verfügung stehen.

Die Übertragung der Hochfrequenzenergie auf den Piezoquarz erfolgt durch induktive Ankopplung einer Zylinderspule an den Anodenkreis des Senders. Da die vom Quarz abgegebene Leistung nur von der Höhe der angelegten Wechselspannung abhängt, wurde für die Abstimmung dieses angekoppelten

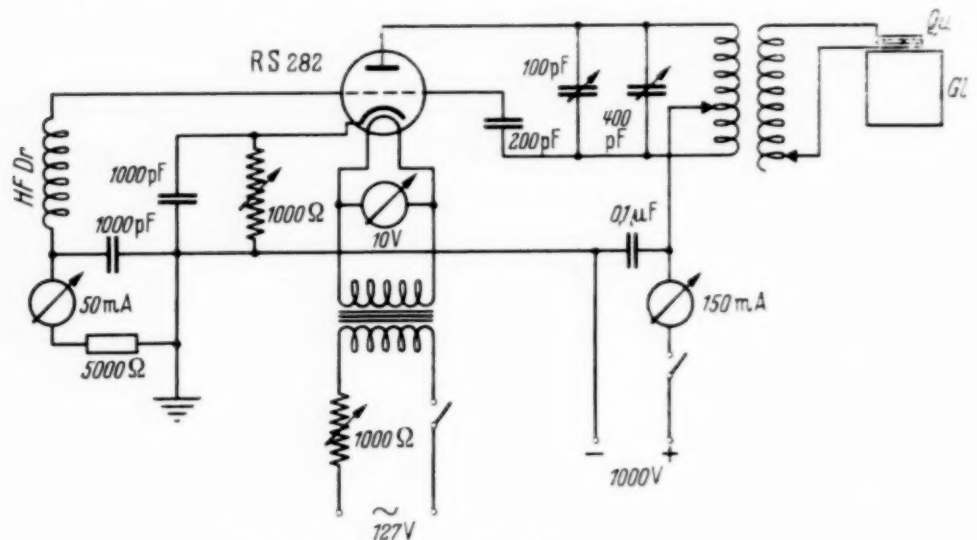


Fig. 1. Schaltbild des Hochfrequenzgenerators.

Kreises keine zusätzliche Kapazität verwendet. Der Arbeitskreis wurde daher durch Abgreifen der einzelnen Windungen der Kopplungsspule auf Resonanz abgestimmt. Auf diese Weise konnten am Quarz Spannungen bis zu etwa 10000 Volt erzielt werden.

Zur Bestimmung der Frequenz wurde ein quarzkontrollierter Meßsender in elektronengekoppelter Schaltung nach Fig. 3 verwendet. In der elektronen-

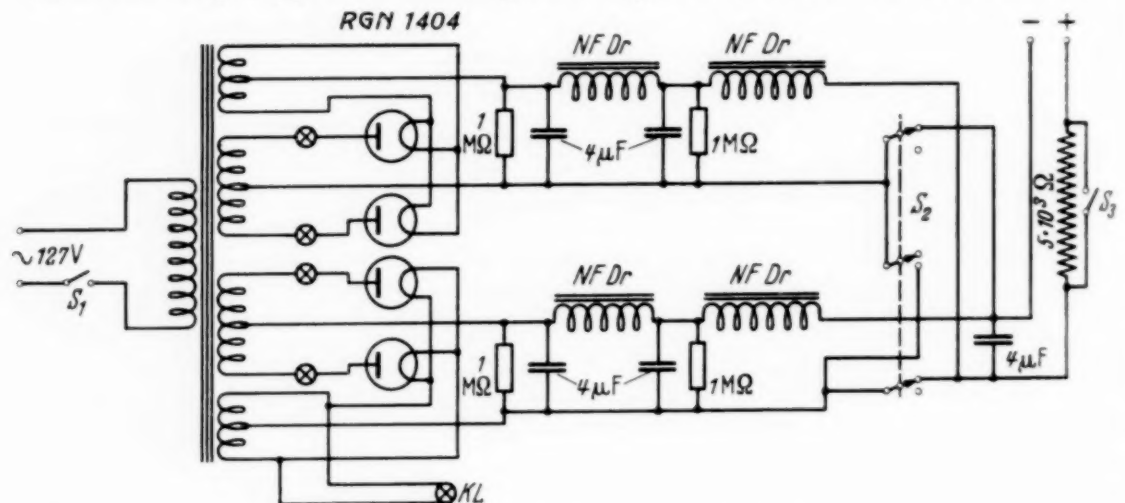


Fig. 2. Schaltbild des Hochspannungsgleichrichters.

gekoppelten Schaltung ist der frequenzbestimmende Gitterkreis vom hier aperiodisch ausgebildeten Anodenkreis weitgehend unabhängig, so daß keinerlei Rückwirkungen auftreten können. Als Abstimmkapazität wurde ein Präzisionsdrehkondensator mit Noniusskala verwendet. Die mechanische Ausführung der Skala ist der präzisen Konstruktion des Kondensators angepaßt. Sie hat einen Durchmesser von etwa 105 mm und ist in 180° eingeteilt, so daß man

mit Nonius 1800 Ablesepunkte erhält. Mit Hilfe der Feineinstellung sind diese Ablesepunkte sehr gut reproduzierbar. Um beliebige Frequenzbereiche überstreichen zu können, wurden Steckspulen verwendet, die zur Vermeidung von Verlusten auf Trolitulkörper gewickelt waren. Ihre Verwendung ist hier unbedenklich erlaubt, da jeweils dieselben Eichbedingungen wieder hergestellt werden können, da der Meßsender quarzkontrolliert ist. Der Quarzoszillator ist zu diesem Zweck zusammen mit dem Meßsender in einen Zinkkasten eingebaut. Die von ihm erzeugte Schwingung wird von der Anode durch eine schwache Kopplung auf das Gitter des Frequenzmessers übertragen. Auf diese Weise

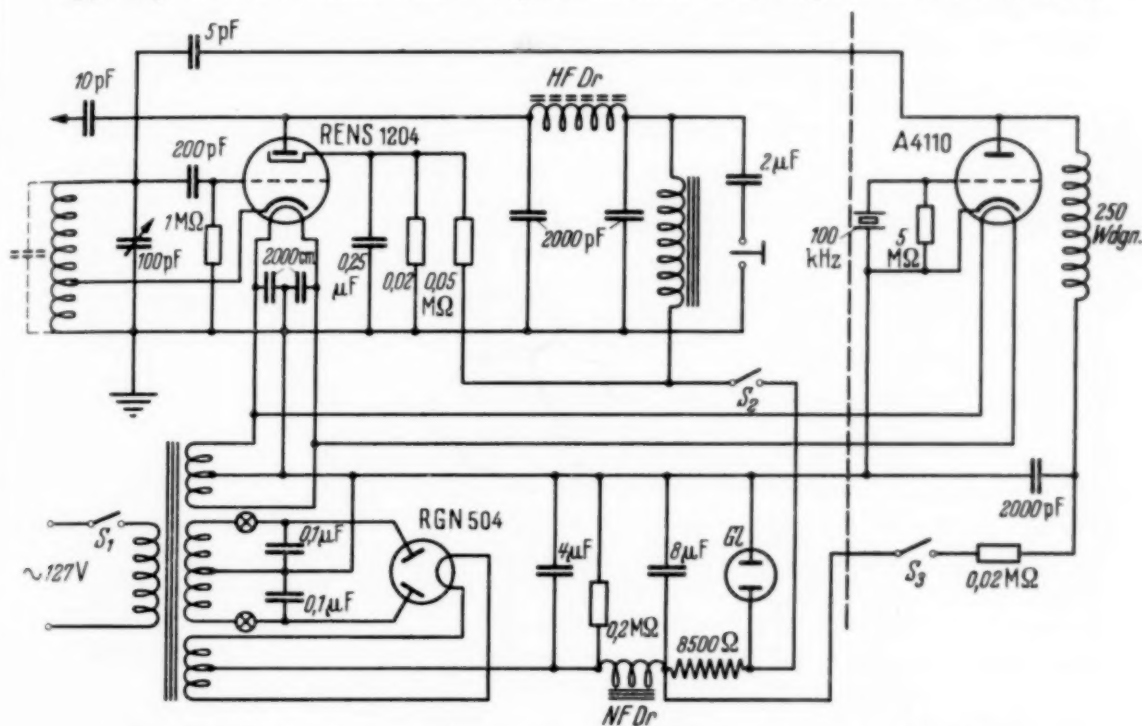


Fig. 3. Schaltbild des quarzkontrollierten, elektronengekoppelten Meßsenders.

ist es möglich, die Schwingungen des Quarzoszillators mit denen des Frequenzmessers zu überlagern, und den Differenzton im Telephon, das in der Anodenleitung des Frequenzmessers liegt, abzuhören. Die genaue Frequenz des Quarzoszillators, dessen Grundfrequenz etwa 100 kHz beträgt, wurde mittels einer leuchtquarzkontrollierten Frequenzmeßeinrichtung bestimmt, die speziell zur Erreichung sehr hoher Genauigkeiten entwickelt worden war und eine Genauigkeit von weit besser als $5 \cdot 10^{-6}$ hat¹⁾. Die 100 kHz-Harmonischen des Quarzoszillators, die nunmehr eine genau bekannte Frequenz haben, dienen für den Meßsender als Eich- und Korrekturpunkte. Als Korrektur, die zur Einstellung der Eichbedingungen erforderlich ist, wird der Spule eine geerdete Platte genähert, durch deren Abstandsänderung man in bekannter Weise die Frequenz des Gitterkreises um einige Promille ändern kann. Mit dieser Frequenzmeßeinrichtung konnte die Frequenz mit einer Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-4}$ gemessen werden.

Im folgenden sei die optische Anordnung beschrieben, die zur Messung der verschiedenen Streifensysteme verwendet wurde (Fig. 4). Das Licht einer Glühlampe (zu 8,5 Volt und 12 Amp.) wird mittels eines kurzbrennweitigen Kondensors auf den waagerechten Spalt eines Kollimators konzentriert. Das

¹⁾ N. Seifen, ZS. f. Phys. **108**, 681, 1938.

von diesem ausgehende parallele Lichtbündel durchsetzt das System der gekreuzten Nicols, zwischen denen sich der Glasblock befindet. Mittels einer Lupe mit Fadenkreuz wird das zu messende Streifensystem beobachtet. Bei der Ausmessung der transversalen Anteile war entsprechend den früheren Ausführungen die Lage der Polarisationssebene senkrecht oder waagrecht eingestellt. Zur Bestimmung der Streifenabstände war der Glasblock auf einem Komparator angeordnet, der vertikal meßbar verschoben werden konnte. Beim Verschieben des Komparators wird jeder Streifen in der Lupe unter den gleichen optischen Bedingungen beobachtet, so daß etwaige Mängel der Parallelität des verwendeten Lichtes eliminiert sind. Auch bei der Messung der reinen Longitudinalwellen wurde die gekreuzte Stellung der Nicols beibehalten, jedoch

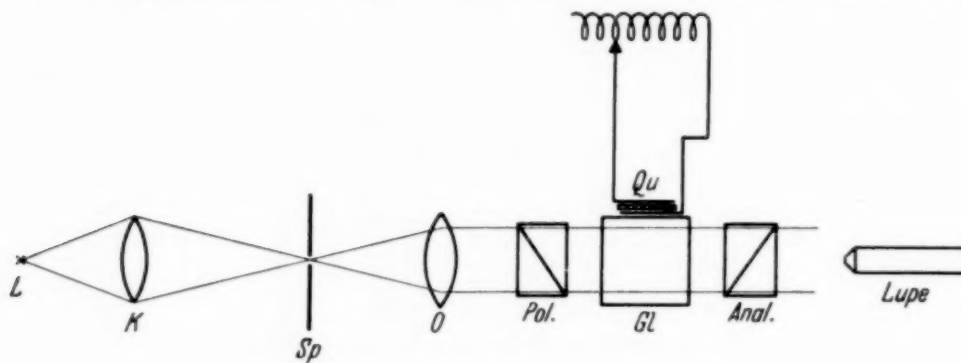


Fig. 4. Schema der optischen Anordnung.

muß hierbei die Polarisationssebene um 45° geneigt werden. Die Verbesserung des Kontrastreichtums gegenüber der Beobachtung im gewöhnlichen, nicht-polarisierten Licht war im allgemeinen nur gering. Der verwendete Komparator wurde in bekannter Weise mittels eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf $\pm 0,001$ mm genau geeichten Normalmaßstabes geeicht.

Die Dichtebestimmung der Glasblöcke konnte nicht aus ihrem Gewicht und dem aus den linearen Dimensionen ermittelten Volumen erfolgen, da die Begrenzungsflächen der Glasquader nicht planparallel waren, sondern Abweichungen bis zu 1% zeigten. Um von der äußeren Form der Blöcke unabhängig zu werden, wurde die Dichte mit der hydrostatischen Waage mit einer Genauigkeit von besser als $1 \cdot 10^{-3}$ bestimmt.

Meßverfahren. Zur Ausmessung der Streifensysteme wird der Glasblock so auf den senkrecht verschiebbaren Komparator aufgelegt, daß die beiden größten Begrenzungsflächen waagrecht liegen. Nach beiderseitigem Einreiben der Quarzplatte mit einem geeigneten Öl und nach Anbringen von zwei Elektroden aus dünner Aluminiumfolie wird der Quarz mit einer Elektrode auf den mit dem gleichen Öl eingefetteten Glasblock gelegt. Die seitlich ausgeführten Elektroden werden mit dem einen Ende und dem Abgriff der Kopplungsspule verbunden. Der Spulenabgriff ist so gewählt, daß eine ganze Reihe von nebeneinanderliegenden Harmonischen des Glasblocks angeregt werden können. Solche Harmonische, die ganz in der Nähe der Resonanz des angekoppelten Kreises lagen, konnten zur Messung nicht benutzt werden, da die erhaltenen Streifensysteme wegen

der starken lokalen Erwärmung des Glasblocks verwaschen wurden. Durch Variieren der Frequenz wurde zunächst in der Nähe der Resonanz des angekoppelten Kreises ein kontrastreiches Streifensystem aufgesucht und der Sender abgeschaltet. Bei dem zuerst angewandten Meßverfahren wurde der Sender, nachdem der Glasblock wieder Zimmertemperatur angenommen hatte, eingeschaltet und nach einer letzten Frequenzkorrektur mit der Ausmessung der Streifen begonnen. Eine Kontrolle dieser Messungen war durch die Berechnung der Ordnungszahl gegeben, die sich als Quotient aus Kantenlänge in der Erregungsrichtung und dem gemessenen Streifenabstand ergibt. Die so erhaltenen Werte wichen wegen der starken lokalen Erwärmung des Glasblocks erheblich von der Ganzzahligkeit ab, so daß manchmal nicht eindeutig festgestellt werden konnte, welche Harmonische benutzt worden war.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und des Temperaturverlaufs während der Messung wurde ein Widerstandsthermometer benutzt. Der verwendete Widerstandsdraht muß aus einem Material bestehen, das neben einem großen spezifischen Widerstand einen möglichst großen Temperaturkoeffizient hat. Als recht gut geeignet erwies sich ein 0,055 mm dicker blanker Reinnickeldraht mit einem Temperaturkoeffizienten von etwa $6 \cdot 10^{-3}$ und einem Widerstand von etwa 40 Ohm pro Meter. Der Gesamtwiderstand des horizontal um den Glasblock gewickelten Drahtes beträgt rund 95 Ohm und liegt im Zweig einer Wheatstoneschen Brücke. Als Nullinstrument dient ein kombiniertes Zeiger- und Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro Skalenteil. Die Anordnung der Temperaturmessung ist in Fig. 5 schematisch dargestellt.

Zur Eichung dieser Anordnung befand sich der Glasblock in einem elektrisch geheizten Thermostaten mit Rührwerk. Nach Abgleichen der Brücke wurde die Nullstellung des Zeigers markiert und für die weiteren Messungen als Bezugspunkt benutzt. Die Eichung wurde so vorgenommen, daß der Thermostat wegen der großen Wärmeträgheit der Glasblöcke von 5 zu 5° C etwa 10 Minuten auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Die Temperatur im Thermostaten war auf $1/10^0$ C konstant und wurde mit einem $1/10^0$ -Thermometer gemessen. Beim Erwärmen des Thermostaten wandert der Lichtzeiger und kann durch Verändern des Brückenabgriffes wieder in seine Nulllage gebracht werden, so daß sich eine Eichung der Wheatstone-Walzenbrücke in Temperaturgraden ergibt. Diese Eichung wurde zwischen 20 und 45° C durchgeführt, wobei die Eichkurve linear verlief.

Die mit dieser Einrichtung ausgeführten Temperaturmessungen ergaben, daß Temperaturen bis zu 50°C auftreten können, so daß sich damit die Abweichung von der Ganzzahligkeit der Harmonischen vollständig erklären läßt. Um diesen Temperatureinfluß zu verringern, blieb bei den endgültigen Messungen der Sender nicht mehr dauernd, sondern nur kurzzeitig eingeschaltet, um jeweils auf den betreffenden Streifen einzustellen. Nach Auffindung einer günstigen Harmonischen des Glasblocks

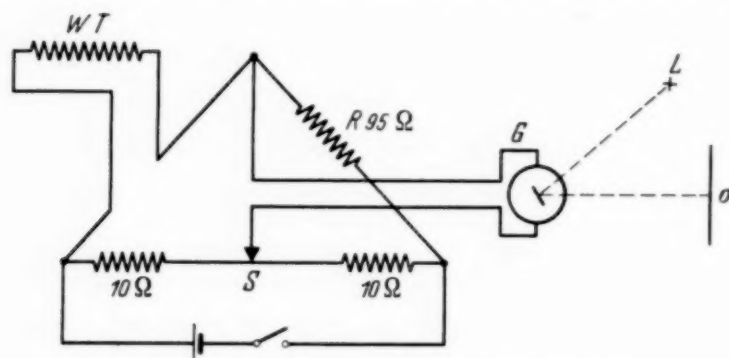


Fig. 5. Schaltbild des Widerstandsthermometers.

wurde der Sender abgeschaltet, damit der Glasblock sich wieder auf Raumtemperatur abkühlen konnte. Die durch Abkühlung entstehende Verstimmung innerhalb des Glasquaders konnte beim erneuten Einschalten des Senders durch eine kleine Frequenzkorrektur ausgeglichen werden. Durch eine Probemessung wurde das Wellenfeld auf Gleichmäßigkeit geprüft und zunächst ganz grob der Streifenabstand ermittelt. Bei der Messung geschah die Einstellung der einzelnen Streifen so, daß der Komparator bei ausgeschaltetem Sender in die Nähe jedes aus der Probemessung berechneten Streifens eingestellt wurde. Während kurzzeitigem Einschalten erfolgte dann die genaue Einstellung des Streifens auf das Fadenkreuz.

Eingehende Messungen über den Temperaturverlauf während der Messung ergaben, daß nach einem Einschalten des Senders von etwa 3 Sekunden der Glasblock wieder 1,5 Minuten abkühlen mußte, bis der nächste Streifen gemessen werden konnte. Auf diese Weise konnte erreicht werden, daß Temperaturschwankungen von $\pm 3^{\circ}\text{C}$ mit Sicherheit nicht überschritten wurden. Die Arbeitstemperatur lag dabei etwa 3°C über der Raumtemperatur.

Um das Meßverfahren zu erläutern, ist in Tabelle 1 eine Meßreihe wiedergegeben. Die Messung besteht bei jedem Glasblock aus zwei Teilen, der Bestimmung der longitudinalen und der transversalen Streifenabstände. Von den zur Messung verfügbaren Streifen wurden die ersten und letzten zehn ausgemessen, während die Anzahl der dazwischenliegenden berechnet

wurde. In den beiden ersten Kolonnen der Tabelle 1 sind die laufenden Nummern der ersten zehn Streifen und die dazugehörigen Komparatorablesungen eingetragen. Die dritte und vierte Kolonne enthalten die laufenden Nummern der zehn letzten Streifen und ihre Komparatorablesungen. In der fünften Kolonne sind die durch Differenzenbildung erhaltenen Werte für die gemessene Streifenzahl eingetragen. In Tabelle 2 sind die Meßergebnisse übersichtlich zusammengestellt. In den beiden ersten Kolonnen sind die laufenden Nummern und die Schottische Bezeichnung der Gläser eingetragen. Die folgenden Kolonnen enthalten die Dichte ρ , die Arbeitstemperatur T , die Poissonsche Konstante σ , den Elastizitäts- und Torsionsmodul E, μ , die beide in technischen Einheiten, in kg/mm^2 angegeben sind. In den beiden letzten Spalten sind Vergleichs-

Tabelle 1. Glasblock Nr. 10.

Streifen Nr.	Komparator- einstellung in mm	Streifen Nr.	Komparator- einstellung in mm	16 Streifen in mm
Longitudinal				
0	0,500	16	12,760	12,260
1	1,275	17	13,515	12,240
2	2,020	18	14,295	12,265
3	2,805	19	15,055	12,250
4	3,565	20	15,810	12,245
5	4,315	21	16,580	12,265
6	5,090	22	17,355	12,265
7	5,855	23	18,105	12,250
8	6,615	24	18,875	12,260
9	7,400	25	19,640	12,240
Mittel für 16 Streifen				12,254
				$A_1 = 1,532 \text{ mm}$
				30 Streifen in mm
Transversal				
0	0,255	30	13,750	13,495
1	0,705	31	14,200	13,495
2	1,150	32	14,660	13,510
3	1,595	33	15,100	13,505
4	2,045	34	15,565	13,520
5	2,490	35	16,010	13,520
6	2,940	36	16,455	13,515
7	3,385	37	16,905	13,520
8	3,830	38	17,360	13,530
9	4,280	39	17,800	13,520
Mittel für 30 Streifen				13,513
				$A_{tr} = 0,901 \text{ mm}$

werte von Winkelmann und Schott¹⁾ angegeben. Die mit dieser Methode gemessenen Werte sind durchweg etwas höher als die von Schott und Genossen angegebenen. Dies beruht z. T. darauf, daß die früheren Messungen nach der statischen Methode von König ausgeführt wurden, die ja isotherme Werte ergibt.

Tabelle 2.

Nr.	Glas- sorte	Dichte ρ $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	Tempe- ratur $^{\circ}\text{C}$	α $\pm 1,4\%$	$E_{\text{tech.}}$ in kg/mm^2 $\pm 0,6\%$	$\mu_{\text{tech.}}$ in kg/mm^2 $\pm 0,6\%$	E Winkelmann und Schott tech.	E Schott tech.
1	SK 1	3,560	24,4	0,263	8190	3241	7952	7992
2	BK 1	2,472	24,5	0,207	7700	3180		7461
3	BaK 1	3,219	25,0	0,246	7460	2996		7413
4	BK 3	2,386	26,2	0,200	7613	3172	7296	7563
5	ZK 6	2,586	26,1	0,223	6810	2783	6498	6766
6	LF 1	3,188	25,5	0,224	6240	2548	6106 ¹⁾	6097
7	SF 2	3,873	26,2	0,229	5548	2257	5467	5461
8	F 3	3,544	24,8	0,220	5893	2415	6389	
9	BK 7	2,529	25,8	0,211	8170	3374		
10	ZK 1	2,702	24,7	0,236	6980	2823		
11	SK 5	3,320	26,2	0,253	8460	3375		
12	BaK 4	3,111	25,5	0,245	7820	3140		
13	BaSF 2	3,975	24,6	0,283	5630	2191		
14	SF 6	5,280	26,4	0,243	5600	2252		
15	KZF 2	2,540	24,8	0,224	5340	2181		
16	PKS 1	2,585	25,6	0,236	6880	2783		

E (Winkelmann u. Schott) und E (Winkelmann): Von Schott & Gen., Jena, mitgeteilte Werte. — ¹⁾ Von Wandersleb gemessen.

Ausblick: Zur Ausführung von Präzisionsmessungen mit wesentlich größerer Genauigkeit als der hier erreichten kann das Meßprinzip noch so abgeändert werden, daß man nicht mehr wie bisher die einzelnen Streifen durch kurzzeitiges Einschalten des Senders einstellt, sondern daß nach geeigneten Vormessungen nach obiger Methode nur noch die Frequenzen der einzelnen Harmonischen des Glasblocks bestimmt werden, aus denen man zusammen mit den Dimensionen in der Erregungsrichtung die Wellenlänge berechnen kann. Die exakte Resonanz kann mittels Beugungserscheinungen oder aus der Rückwirkung auf den Quarzstrom bzw. den Anodenstrom des Senders bestimmt werden. Durch geeignete Anordnung des Widerstandsthermometers kann gleichzeitig die Temperaturmessung erfolgen. Um derartige Messungen einwandfrei durchführen zu können, ist es erforderlich, daß die Resonanzkurve des angekoppelten Kreises flach

¹⁾ A. Winkelmann u. O. Schott, Ann. d. Phys. **51**, 697, 1916; E. Wandersleb, ebenda (4) **8**, 367, 1902.

ist. Die Kantenlänge und der Temperaturkoeffizient der verwendeten Glassorte sind für die einzelnen Körper Konstanten. Diese Art der Messung erfordert aber weitgehende Planparallelität der Begrenzungsflächen. Die Genauigkeit ist dann nur noch von der Einstellgenauigkeit der Resonanz und von der Genauigkeit der Frequenzbestimmung abhängig, die relativ einfach mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann.

Zusammenfassung. Die bisher benutzten Methoden zur Absolutbestimmung der elastischen Konstanten isotroper, durchsichtiger Festkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß sie von den beiden unabhängigen Konstanten an einem Materialstück nur jeweils eine zu bestimmen gestatteten. Ihre Genauigkeiten betragen 0,5 bis 1%.

Hiedemann und Mitarbeiter gelang es, das Schall- und Schubwellengitter in durchsichtigen Festkörpern sichtbar zu machen. Mit der Sichtbarmachungsmethode, bei der die im bis jetzt benutzbaren Frequenzgebiet noch relativ groben Gitter mit einem Komparator ausgemessen werden, muß sich bei einer geeigneten Anordnung eine Genauigkeit erreichen lassen, die diejenige der bisherigen Methoden übertrifft. Das Problem der vorliegenden Arbeit war, auf der Sichtbarmachungsmethode ein Meßprinzip aufzubauen und dieses auf verschiedene Gläser anzuwenden.

Zu diesem Zweck werden die verwendeten Gläser mittels aufgelegter Piezoquarzplatten auf hohen Harmonischen zu hochfrequenten mechanischen Schwingungen angeregt. Neben den reinen Kompressionswellen können auch Biege- bzw. Schubwellen angeregt werden. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten dieser beiden Wellenarten werden aus der Frequenz und der nach der neuen Methode bestimmten Wellenlänge ermittelt. Um den Temperatureinfluß zu berücksichtigen, wurden Messungen über den Temperaturverlauf während der Messung durchgeführt. Die Temperatur wurde mittels eines Widerstandsthermometers in Brückenschaltung bestimmt. Bei der Messung konnte die Temperatur auf $\pm 3^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden. Die Dichte der Gläser wurde mit einer Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-3}$ bestimmt.

Die Bestimmung der Frequenz wird mit einer Genauigkeit von $5 \cdot 10^{-4}$ ausgeführt; die Messung der Wellenlänge ist mit einem Fehler von $1,3 \cdot 10^{-3}$ behaftet. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ergaben sich bei dieser Methode also mit der Genauigkeit von $1,8 \cdot 10^{-3}$. Zur Berechnung der elastischen Konstanten wird angenommen, daß unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen die Schallgeschwindigkeit schon numerisch gleich der im unbegrenzten Medium ist, und die Fortpflanzungsgeschwindig-

keit der Biegewellen schon die der reinen Transversalwellen im unbegrenzten Medium erreicht hat.

Aus den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten werden der Elastizitäts- und Torsionsmodul und die Poissonsche Konstante berechnet und die adiabatischen Werte dieser Konstanten für 16 Schottische Gläser mitgeteilt. Die Genauigkeit für die beiden ersten Konstanten beträgt 0,6%, die für die Poissonsche Konstante 1,4%.

Die entwickelte Meßmethode kann zu einer Präzisionsmethode von noch größerer Genauigkeit ausgearbeitet werden, indem an Glaskörpern mit möglichst planparallelen Begrenzungsflächen die Kantenlänge in der Erregungsrichtung und die Eigenfrequenzen von verschiedenen hohen Harmonischen gemessen werden, was mit großer Genauigkeit durchgeführt werden kann.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung für Elektrolytforschung am Physikalischen Institut der Universität Köln unter der Leitung von Herrn Doz. Dr. E. Hiedemann ausgeführt und im Frühjahr 1937 abgeschlossen. Herrn Doz. Dr. E. Hiedemann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele Ratschläge. Dem Direktor des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. F. Kirchner, bin ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen danke ich für die Überlassung von Apparaturen, ebenso der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft. Allen diesen Stellen spreche ich hiermit meinen Dank aus.

Über die Osmose.

Von **E. Ernst** und **J. Koczás**.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1938.)

Es wird theoretisch und experimentell gezeigt, daß die osmotischen Erscheinungen mit der Kinetik der gelösten Substanz (der nichtpermeierenden Anteile der Lösung) nicht erklärt werden können, sondern vielmehr mit dem Dampfdruckunterschied, welchen das Lösungsmittel (der permeierende Anteil) auf beiden Seiten der Membran aufweist. Auf diesem Wege kommt man zur Folgerung, welche auch experimentell verifiziert wurde, daß bei einem osmotischen System, welches auf beiden Seiten der Membran Lösungen von gleicher Konzentration aber von verschiedener Temperatur besitzt — im Gegensatz zur klassischen Theorie — die wärmere Seite an die kältere Lösungsmittel abgeben kann, indem sie sich selbst konzentriert und die kältere verdünnt. Durch diesen Flüssigkeitstransport — entgegen dem Konzentrationsgefälle infolge Wärmedifferenz — wird eine Erklärungsmöglichkeit dafür geliefert, wie die biologischen Systeme ihre bisher unerklärbare Wassermobilisation zu verrichten imstande sind.

Seit van't Hoff spielen bekanntlich in den theoretischen Beschreibungen der Osmose zwei Faktoren eine gleich wichtige Rolle; und zwar einerseits die Kinetik der gelösten Substanz, andererseits der Dampfdruck des Lösungsmittels. Neben diesem letzteren kann die kinetische Erklärung auch heute noch als allgemein anerkannt gelten, trotz der auch in der letzten Zeit geäußerten Einwände¹⁻⁵); so werden diese beiden Beschreibungsarten der Osmose — entsprechend van't Hoff's Auffassung — meistens als gleichberechtigt und dem Sinne nach gleichbedeutend angesehen.

Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß

1. alle bekannten Erscheinungen der Osmose sich aus der einzigen experimentellen Tatsache der Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels mathematisch bestimmen und ohne jede Hypothese erklären lassen;

2. alle Formeln van't Hoff's Grenzfälle der genaueren Formeln darstellen, die im Sinne des Punktes 1 abgeleitet werden;

3. die kinetische Theorie der Osmose zu der Dampfdrucktheorie im Gegensatz steht;

¹) K. Fredenhagen, Phys. ZS. **36**, 194, 1936. — ²) E. Hückel, ZS. f. Elektrochem. **42**, 753, 1936. — ³) K. Wohl, Phys. ZS. **36**, 566, 1935. — ⁴) K. F. Herzfeld, ebenda **38**, 58, 1937. — ⁵) A. Thiel, ZS. f. phys. Chem. (A) **178**, 374, 1937.

4. die Unrichtigkeit der kinetischen Auffassung (des Gelösten) und die Richtigkeit der Dampfdrucktheorie (des Lösungsmittels) sich experimentell zeigen lassen;

5. die Dampfdrucktheorie der Osmose zu sehr wichtigen neuen Ergebnissen führt.

1. Kinetische und thermodynamische Betrachtung; Osmose und Quellung.

Die kinetische Betrachtung der Osmose wurde bekanntlich von Einstein¹⁾ bis zu ihren äußersten Konsequenzen geführt, indem er schrieb: „... man sieht nicht ein, warum einer Anzahl suspendierter Körper nicht derselbe osmotische Druck entsprechen sollte, wie der nämlichen Anzahl gelöster Moleküle...“. Diese Behauptung Einsteins stellt nun eine logische Konsequenz der van't Hoff'schen Auffassung dar²⁾, der letztere Autor wendete ja die Avogadro'sche Regel auf Lösungen an, somit hängt nach ihm der osmotische Druck von der Zahl der in der Volumeneinheit anwesenden kleinsten Teile ab. Wie einleuchtend diese van't Hoff'sche Auffassung und wie logisch ihre Einsteinsche Verallgemeinerung auch immer sei, können sie einer gründlichen Kritik kaum Stand halten; weiter unten wird dies an der Hand eigener Versuche auch experimentell gezeigt, hier wollen wir die Sachlage mittels eines Beispiels prüfen.

Zu diesem Zwecke wollen wir „die Avogadro'sche Regel für Lösungen“ (van't Hoff) in der Form betrachten, wie sie in physikalischen Werken oft zu lesen ist: „Gleiche Volumina isotonischer Lösungen sind isomolekular“. Sucht man nach der experimentellen Grundlage dieser Aussage, so findet man dieselbe keineswegs so befriedigend, wie bestechend exakt „das Gesetz“ lautet. Die Versuchsergebnisse von Morse³⁾ und von Berkeley⁴⁾ machen nämlich derartige Formulierungen illusorisch; Findlay⁴⁾ bespricht in seinem Werke die Bestrebungen, die Abweichungen mit Hydratation der Zuckermoleküle zu erklären. Da aber die Hydratation der verschiedenen Stoffe eine verschiedene ist, so folgt im Sinne dieser Ausführungen, daß

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 4, 17, 549, 1905. — ²⁾ Fredenhagens Meinung, Einstein spräche hier nicht vom osmotischen Druck im gewöhnlichen Sinne des Wortes, beruht wohl auf einem Irrtum, da die Ausführungen Einsteins folgenderweise eingeleitet werden: „Ist das Volumen V durch eine für das Lösungsmittel, nicht aber für die gelöste Substanz durchlässige Wand vom reinen Lösungsmittel getrennt, so wirkt auf diese Wand der sogenannte osmotische Druck...“. Daraus geht hervor, daß unter dem Ausdruck „osmotischer Druck“ auch Einstein dasselbe versteht, wie es auch allgemein verstanden wird. — ³⁾ H. N. Morse, W. W. Holiand, C. N. Myers, G. Cash and J. B. Zinn, Amer. chem. Journ. 48, 29, 1912. — ⁴⁾ A. Findlay, Der osmotische Druck. Deutsch: Szivessy. Th. Steinkopf 1914.

isotonische Lösungen dieser verschiedenen Substanzen nicht isomolekular sind. Andererseits wurde Ostwald¹⁾ auf Grund dieser Unstimmigkeiten zu der Annahme geführt, daß in dem „osmotischen Druck“ der Zuckerlösungen auch eine Art Quellung der Zuckermoleküle eine Rolle spielt (vgl. Hückel, l. c.), woraus der weit größere Druck sich erklären ließe. Bei Quellung findet man nämlich — wie bekannt — ebenfalls einen Druck, den Quellungsdruck, welcher bei einer 60%igen Gelatinegallerte etwa ebensoviel beträgt, wie der osmotische Druck einer molaren Zuckerlösung, obzwar diese „isotonischen“ Systeme das molare Verhältnis von etwa 1:100 aufweisen, ja, untereinander molekularkinetisch gar nicht zu vergleichen sind.

Nun, ganz abgesehen davon, daß eine Lösung der Schwierigkeiten, die osmotischen Versuchsergebnisse mit der Gastheorie der Osmose in Einklang zu bringen, bisher nicht geglückt ist, erhebt sich die Frage, ob es überhaupt einen Sinn hat, Erscheinungen, die so kontinuierlich ineinander übergehen, wie die erwähnten Druckleistungen der Reihe: Verdünnte Zuckerlösung—konzentrierte Zuckerlösung mit Hydratation—Gelatine-lösung = hydrophyles Sol—Gelatine-Gel, prinzipiell verschieden erklären zu wollen? Und dies sollte nur wegen der unpassenden Hypothese geschehen, laut welcher die osmotischen Erscheinungen mit dem gasartigen Verhalten der gelösten Substanz erklärt werden müßten. Entschließt man sich demgegenüber einmal, von dieser falschen Auffassung loszukommen und nur die Dampfdrucktheorie gelten zu lassen²⁾, so ordnet sich sofort alles in bester Weise, wie es nun folgen soll.

Die Abnahme der freien Energie (A) zwischen den beiden Zuständen des Dampfdrucks von p_0 und p_1 beträgt

$$A = RT \ln \frac{p_0}{p_1} \quad (1)$$

(der Dampf wird als ideales Gas betrachtet). Somit wird von Arrhenius mittels des hypsometrischen Gesetzes von Halley-Laplace [oder z. B. in Lewis-Randalls Thermodynamik³⁾] ganz unmittelbar] der osmotische Druck abgeleitet als

$$P = \frac{d}{M} RT \ln \frac{p_0}{p_1} \quad (2)$$

¹⁾ Wo. Ostwald u. K. Mündler, Kolloid-ZS. **24**, 7, 1919. — ²⁾ J. J. van Laar, ZS. f. phys. Chem. **15**, 457, 1894. — ³⁾ Lewis-Randall, Thermodynamik. Deutsch: Redlich, Berlin, Julius Springer, 1927.

(d = Dichte des reinen Lösungsmittels, M = sein Mol-Gewicht, p_0 = sein Dampfdruck bei T° , p_1 = derselbe über der Lösung). *Ganz dieselbe Formel erhielt andererseits Katz¹⁾ für den Quellungsdruck*

$$P = \frac{d}{M} R T \ln \frac{p_0}{p_1} \quad (3)$$

wobei p_1 = den Dampfdruck der Quellungsflüssigkeit über dem gequollenen Körper bedeutet. Somit ergibt sich ein und derselbe Druckwert, welcher von der Flüssigkeit ausgeübt wird, wenn sie — bei entsprechenden Systembedingungen — vom Orte höheren Potentials oder größeren Dampfdrucks (p_0) zu dem mit niedrigerem Potential oder geringerem Dampfdruck (p_1) strömt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Dampfdruckdifferenz durch Lösung oder Quellung zustande kommt. Mit Rücksicht auf diesen Umstand sowie auf die Fälle, in denen die Lösung aus flüssigen Komponenten besteht, wird die Beschreibung einheitlicher und u. E. auch passender, wenn man anstatt des Gegensatzes: Gelöstes—Lösungsmittel, den Gegensatz verwendet, welcher zwischen der permeierenden und der nicht permeierenden Komponente eines Gemisches vorhanden ist. Somit kommen wir zum Schluß, daß die Entstehung des Druckes von der Kinetik der gelösten (der nichtpermeierenden) Substanz ganz unabhängig sein muß; vielmehr liefert die experimentelle Tatsache der Dampfdruckdifferenz, welche der frei permeierende Stoff an beiden Seiten des Systems besitzt, die genügende Grundlage der Beschreibung des gesamten Erscheinungskomplexes.

Um dies außer Gleichung (2) und (3) noch weiter zu zeigen, wollen wir von der Differentialgleichung für Lösungen nach Lewis-Randall, i. e. über den Zusammenhang des Dampfdrucks mit der Temperatur

$$\frac{\delta \ln p}{\delta T} = \frac{D}{R T^2} + \frac{n_1}{n_0} \frac{L}{R T^2} \quad (4)$$

ausgehen, wo n_1 = die Zahl der g-Mole gelöster Substanz, n_0 = dieselbe des Lösungsmittels, D bzw. L die molare Verdampfungswärme bzw. differentielle Lösungswärme bedeutet. Sieht man die beiden letzteren in der ersten Annäherung als von der Temperatur unabhängig an, so liefert die Integration

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{D + \frac{n_1}{n_0} L}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}, \quad (5)$$

¹⁾ J. R. Katz, Kolloidchem. Beihefte 9, 1, 1918.

wobei p_2 den Dampfdruck bedeutet, welchen die Lösung anstatt p_1 aufweist, wenn die Temperatur sich um $T_2 - T_1$ ändert. Setzt man $p_2 = p_0$, $T_1 = T$ und $T_2 = T \pm \Delta T$, so folgt

$$\Delta T = \frac{R T^2 \ln \frac{p_0}{p_1}}{D + \frac{n_1}{n_0} L \mp R T \ln \frac{p_0}{p_1}}. \quad (6)$$

Diese allgemeine Gleichung gibt ohne jede spezielle theoretische Annahme die Temperaturänderung an, durch welche die Dampfdruckerniedrigung von $\Delta p = p_0 - p_1$ kompensiert werden kann, und zwar ohne Rücksicht auf ihre Entstehungsursache. Aus (6) lassen sich nun die Fixpunktverschiebungen ohne weiteres ableiten, wie nachfolgend für jene Fälle gezeigt wird, in welchen die Teilnahme der gelösten (der nichtpermeierenden) Substanz in der Dampf- bzw. festen Phase vernachlässigt werden kann.

II. Van't Hoff's Formeln als Grenzfälle.

a) Osmotischer Druck. Entsprechend Raoult's Formel ist

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_0}, \quad (7)$$

woraus für verdünnte Lösungen¹⁾ sich ergibt

$$\ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{n_1}{n_0}; \quad (8)$$

somit geht (2)

$$P = \frac{d}{M} R T \ln \frac{p_0}{p_1}$$

bei verdünnten Lösungen in

$$P = \frac{n_1}{n_0 v_0} R T \quad (9)$$

über, wobei v_0 das Mol-Volumen des Lösungsmittels, $\frac{n_1}{n_0 v_0}$ also die Volumenkonzentration des gelösten Stoffes bedeutet; so gelangt man zu van't Hoff's Formel

$$P = c R T. \quad (2a)$$

Da also diese „Gasgleichung“ des osmotischen Druckes als ein Grenzfall für verdünnte Lösungen abgeleitet wurde, so kann sie keineswegs als ein theoretisch einwandfrei abgeleitetes Gesetz gelten (vgl. Hückel, l. c.). Wo trotzdem dieser Anschein vorhanden ist, wie bei van't Hoff's Beweisführung mittels des Henry'schen Gesetzes, dort wird die Gültigkeit des

¹⁾ Für $x \ll 1$ ist $\ln(1 + x) = x$.

Gasgesetzes für die Lösung bereits in den Anlagen der mathematischen Ableitung vorausgesetzt, somit mußte natürlich im Endresultat dasselbe erhalten werden [vgl. Weinstains Kritik¹⁾].

Es fragt sich nun, wie es doch zu erklären sei, daß der osmotische Druck in manchen Versuchen sich der Temperatur proportional zeigte, was ja eben aus der van't Hoff'schen Formel, und zwar aus der Differentiation von (2a) folgt; es ist nämlich tatsächlich

$$\frac{dP}{dT} = cR, \quad (2b)$$

d. h. die Änderung des osmotischen Druckes mit der Temperatur ist konstant. Nun ganz abgesehen davon, daß sich diese Proportionalität in den Versuchen von Morse, l. c. und Mitarbeiter oft vermissen läßt, scheint es bloß, daß durch sie die Gültigkeit der Gasgesetze für die gelöste Substanz bewiesen wird. Betrachtet man nämlich die genaue Gleichung (2), so kommt man — ohne die Gashypothese der Osmose — zu demselben Resultat, falls $\delta P / \delta T$ auch jetzt eine Konstante ergibt. Die Bedingung dafür ist nun, daß

$$\frac{\delta}{\delta T} \left(\frac{p_0}{p_1} \right) = 0 \quad (2c)$$

sei; das stimmt auch, (2c) drückt ja nichts anderes als das längst bekannte Gesetz von Babo aus. Während also die Proportionalität auch aus der theoretischen Gleichung (2) infolge des Gesetzes von Babo folgt, bewahrt sie sich andererseits experimentell nur im Maße der Gültigkeit dieses Gesetzes²⁾. Somit kommt man zum Schluß, daß keine einzige experimentelle oder theoretische Tatsache auf die Notwendigkeit jener Hypothese hinweist, laut welcher der osmotische Druck mit dem gasartigen Verhalten der gelösten (der nichtpermeierenden) Substanz erklärt werden muß.

b) Siedepunkterhöhung³⁾. Nach unserer Grundgleichung (6) ist

$$\Delta T = \frac{R T^2 \ln \frac{p_0}{p_1}}{D + \frac{n_1}{n_0} L - R T \ln \frac{p_0}{p_1}}, \quad (6a)$$

¹⁾ B. Weinstain, Thermodynamik und Kinetik der Körper. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1905. — ²⁾ Vgl. die Versuchsergebnisse von Morse (Morse, Holland, Myers, Cash and Zinn, Amer. chem. Journ. **48**, 29, 1912) und Berkeley (Findlay, Der osmotische Druck. Deutsch: Szivessy, Th. Steinkopf 1914) bezüglich des osmotischen Druckes mit den Tabellen über Dampfdruckerniedrigung in Landolt-Börnstein. — ³⁾ C. Drucker, Handb. d. Phys. X, S. 416. Berlin, Julius Springer, 1926.

durch welche die Formel der Siedepunktserhöhung zugleich dargestellt wird. Für verdünnte Lösungen geht (6a) infolge (8) in

$$\Delta T = \frac{n_1}{n_0} \frac{R T^2}{D} \quad (10)$$

über, woraus die molare Siedepunktserhöhung — entsprechend van't Hoff's Formel — sich zu

$$\Delta T = \frac{R T^2}{1000 r} \quad (11)$$

ergibt, wenn mit r die Verdampfungswärme pro g bezeichnet wird.

c) *Gefrierpunktserniedrigung.* Ist p_e der Dampfdruck beim Erstarrungspunkt des reinen Lösungsmittels, p_s bzw. p_0 der Dampfdruck des festen bzw. des flüssigen reinen Lösungsmittels beim erniedrigten Gefrierpunkt und p_1 der Dampfdruck der Lösung beim erniedrigten Gefrierpunkt, so ist im Gleichgewicht

$$p_1 = p_s. \quad (12)$$

Im Sinne der Gleichung (5) bestehen die Beziehungen

$$\ln \frac{p_0}{p_e} = - \frac{\left(D + \frac{n_1}{n_0} L\right) \Delta T}{R T_1 T_2} \quad (13)$$

und

$$\ln \frac{p_s}{p_e} = - \frac{(S + D) \Delta T}{R T_1 T_2}, \quad (14)$$

da bei dem (reinen) festen Lösungsmittel anstatt Verdampfungswärme die Sublimationswärme (= Schmelzwärme + Verdampfungswärme) zu verwenden ist. Aus (13) — (14) ergibt es sich für die Gefrierpunktserniedrigung

$$\Delta T = \frac{R T^2 \ln \frac{p_0}{p_1}}{S - \frac{n_1}{n_0} L + R T \ln \frac{p_0}{p_1}}, \quad (15)$$

welche für verdünnte Lösungen wiederum in die Annäherungsformel von van't Hoff übergeht; daraus ist die molare Gefrierpunktserniedrigung für Wasser

$$\Delta T = \frac{R T^2}{1000 s}, \quad (16)$$

wo s die Schmelzwärme pro g Lösungsmittel bedeutet.

Aus den Formeln (6a) und (15) geht es nun klar hervor, daß die Fixpunktverschiebungen von allen Komponenten des Gemisches, sowohl vom Lösungsmittel, wie auch vom gelösten Stoff abhängig sind [vgl. Findlays (l. c.) Werk]. Die Formeln van't Hoff's stammen aus gewissen — *praktisch* erlaubten — Vernachlässigungen, besitzen daher nur einen Annäherungswert. Es scheint uns aber als absolut unzulässig, aus dem Fehlen der gelösten Substanz in diesen Annäherungsformeln auf die Unabhängigkeit der Fixpunktverschiebungen von dem gelösten Stoff, und daraus auf die Gültigkeit der Avogadro'schen Regel, also auch der Gasgesetze zu folgern. Die gelöste Substanz fehlt ja in den van't Hoff'schen Formeln *keineswegs aus irgendwelchen theoretischen Gründen, sondern darum, weil sie als vernachlässigbar weggelassen wurde.*

III. Versuche mit animalischer Membran.

Gleichung (6) gibt ganz allgemein an, daß die Dampfdruckerniedrigung von $\Delta p = p_0 - p_1$ durch die Änderung der Temperatur um ΔT kompensiert wird; mit Hilfe dieser Betrachtung lassen sich nun die kinetische — und die Dampfdrucktheorie der Osmose einander gegenüberstellen und experimentell prüfen, und zwar auf folgende Weise. Man führt einen osmotischen Versuch z. B. bei $+5^{\circ}\text{C}$ aus (Fig. 1, Kurve 1); im Anschluß daran wird ein zweiter Versuch ausgeführt mit der Änderung, daß zwar das reine Lösungsmittel wiederum die Temperatur von $+5^{\circ}\text{C}$ besitzt, die Lösung (und der ganze Osmometer) hingegen sich auf der höheren Temperatur von z. B. 25°C befindet. Was für ein Ergebnis ist nun zu erwarten?

1. Im Sinne der kinetischen Theorie (bezogen auf das Gelöste, auf das Nichtpermeierende) sollte in dem zweiten Versuch einerseits die osmotische Wasserwanderung ausgiebiger sein (etwa wie Kurve 2), da die kinetische Energie der gelösten Teile bei 25°C größer ist, als bei 5°C ; andererseits kühlt sich aber der ganze Osmometer (samt Lösung) gleichzeitig ab — er wurde ja in das kältere Lösungsmittel hineingehängt —, wie dies entsprechende Eichungsversuche zeigen (Kurve 3). Aus diesen beiden (Kurve 2 und 3) bildet sich die Resultante etwa entsprechend Kurve 4.

2. Im Sinne der Dampfdrucktheorie (bezogen auf das Lösungsmittel, auf das Permeierende) wäre demgegenüber folgendes zu erwarten: Es sei z. B. in obigen Versuchen eine 30 %ige NaCl-Lösung im Osmometer; der Dampfdruck beträgt bei 25°C 18 mm, während derjenige des reinen Wassers bei 5°C nur 5 mm ausmacht. Wir dürfen daher — in dem obigen zweiten

Versuch — solange überhaupt keine osmotische Wasserwanderung erwarten, bis der Dampfdruck der NaCl-Lösung im Laufe der Abkühlung wiederum niedriger wird, als der des reinen Wassers. Laut dieser Auffassung wäre also am Anfang des zweiten Versuches eine reine Abkühlungskurve — wie Kurve 3 — zu erwarten und erst später auch eine osmotische Wassereinströmung, wie dies etwa durch Kurve 5 gezeigt wird. Man mußte also einen verschiedenen Verlauf des Versuches erwarten, und zwar im Sinne der klassischen Theorie entsprechend Kurve 4, nach der Dampfdrucktheorie hingegen entsprechend Kurve 5.

Die Versuche wurden mit wässrigen Lösungen von NaCl, CaCl_2 , NaNO_3 und Glycerin ausgeführt; zur „halbdurchlässigen“ Membran diente käufliche Rindsblase, die vor dem Versuch in einer 0,9%igen NaCl-Lösung für mehrere Stunden bei 5 bis 10° C lag. Das Osmometer bestand aus einer Glasglocke (Fig. 2a), in welche oben ein fein eingeschliffener hohler Glaskopf paßt (Fig. 2b); dieser letztere besitzt zwei Ausführröhre, deren eines (1) etwa 1 cm breit und 10 cm lang, in der Mitte mit einem Hahn (H) und oben mit einer Erweiterung versehen ist. Dieses Rohr dient zum Füllen des Osmometers und zur Einstellung des Flüssigkeitsmeniskus in der Röhre 2, welche eine Kapillare mit dem inneren Durchmesser von 2 mm und der Höhe von 400 mm ist (mit mm-Einteilung). Zur inneren oberen Stöpselwand ist in der Mitte ein Haken aus Glas angeschmolzen (3), auf welchen ein Thermometer aufgehängt wird zur Temperaturmessung der Lösung.

Die Glasglocke besitzt an ihrem unteren Rand eine starke Wulst (nach außen) (Fig. 2a, IV), welche zum Festhalten der Rindsblase dient. Diese letztere bindet man nämlich in der Weise an, daß ein entsprechend ausgeschnittenes Stück Rindsblase über die untere Öffnung gestülpt wird (dabei steht die Glocke mit der unteren Öffnung nach aufwärts) und dicht unterhalb der Wulst mit einem Gummiband von etwa 10 mm Breite zur Wand der Glocke gepreßt wird; in der Mitte des Gummibandes appliziert man außerdem noch ein festes Band mit Faden. Um die Ausbuchtung der Rindsblase während des Versuchs (Nernst) zu verhindern, trägt die Glocke oberhalb des Wulstes einen Metallring (Fig. 2c), gegen welchen ein anderer Metallring mittels Schrauben stark angezogen werden kann. Bei Zusammenstellung des Osmometers legt man nämlich auf diesen zweiten Ring (Fig. 2d, M_2) ein Drahtnetz (D), darauf die Glasglocke, auf welche die Rindsblase (B) bereits früher angebunden wurde, dann zieht man den oberen Ring (M_1) auf die Glocke und zuletzt werden die beiden Metallringe (M_1 , M_2) mittels Schrauben gegeneinander fest angezogen. Dadurch wird das Drahtnetz fest gehalten und durch dieses die Blase unterstützt, sowie ihre Ausbuchtung verhindert. Daraufhin wird der Stöpsel (Fig. 2b) samt Thermometer eingesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß der letztere unten mit seinem Hg-Behälter möglichst nahe zur Blase kommt, ohne jedoch dieselbe zu berühren; mit diesem Thermometer wird — wie gesagt — die Temperatur der Lösung oberhalb der Membran gemessen. Zur Messung der Temperatur des reinen Wassers unterhalb

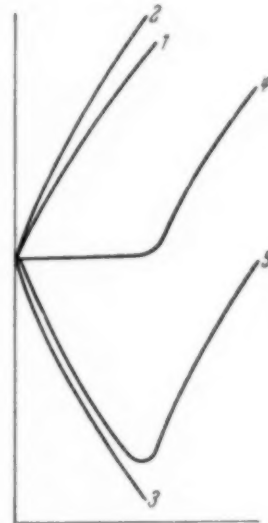


Fig. 1. Schematische Abbildung vom Verlauf der Meniskusbewegung; Abszisse: Zeit in Min.; Ordinate: Meniskusbewegung in mm.

der Membran wird ein ähnliches Thermometer¹⁾ mittels dünner Gummiringe an die untere Fläche des Drahtnetzes (Fig. 2d) fest angehalten. Das Osmometer wird daraufhin mit der Lösung gefüllt, der Meniskus in der Kapillare (z. B. auf 100) eingestellt und für einige Minuten beobachtet, ob derselbe — im aufgehängten Zustande des Osmometers — unbeweglich bleibt; in diesem Falle kann man den Versuch fortsetzen. (Sollte hingegen der Meniskus sinken, so schraubt man die beiden Metallringe noch fester gegeneinander; manche Stücke der Rindsblase können jedoch kleine Risse haben, diese sind natürlich nicht brauchbar.)

In einem großen Behälter befinden sich zwei gleiche Wannen aus Glas, die eine enthält dest. Wasser, die andere die gleiche Lösung, mit welcher auch das Osmometer gefüllt wird. Die Wannen werden schon einige Stunden vor



Fig. 2a.



Fig. 2b.

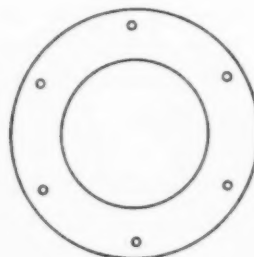


Fig. 2c.

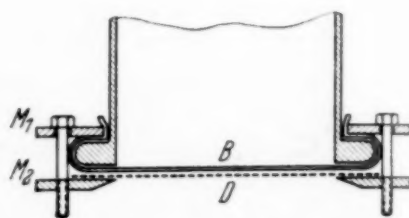


Fig. 2d.

Versuchsanfang in den großen Behälter in ein Gemisch von Wasser und Eis gestellt, so daß sie die gleiche Temperatur von etwa 5° C angenommen haben, die für die Dauer des Versuchs auch annähernd konstant bleibt.

Man führt nun den Versuch in der Weise aus, daß man das gefüllte Osmometer von 25° C zuerst in die Glaswanne mit der Lösung (+ 5° C) taucht und so die Abkühlungskurve bestimmt. Daraufhin nimmt man das Osmometer heraus, läßt es (samt der Lösung) sich wiederum erwärmen und taucht es dann in das kalte reine Wasser (5° C); die diesmal abgelesene Meniskusbewegung gibt eine Kurve, die mit der vorher bestimmten Abkühlungskurve verglichen wird, wie dies weiter unten noch näher besprochen werden soll.

Mit dieser Einrichtung wurden über 100 Versuche ausgeführt und in überwiegender Mehrzahl der Fälle Ergebnisse erhalten, die Kurve 5 (Fig. 1) ähnlich sind. Neben dieser qualitativen Bestätigung lieferten die Versuche oft auch eine ziemlich gute quantitative Übereinstimmung mit den rechnerisch ermittelten Werten, wie dies aus dem folgenden hervorgeht.

a) Eine NaCl-Lösung, die 32 g NaCl für 100 g Wasser enthält, weist die Dampfdruckerniedrigung von 21 bis 22% auf, wie dies sich durch Interpolation aus den Tabellenwerten von Landolt-Börnstein ergibt. Die

¹⁾ Die Skalen der beiden wurden vorher verglichen.

zu lösende Frage läßt sich — entsprechend den oben ausgeführten (zweiter Versuch) — folgenderweise formulieren: Bei welcher Temperaturdifferenz wird der anfangs größere Dampfdruck der NaCl-Lösung infolge Abkühlung den des reinen Wassers erreichen, und damit bei weiterer Abkühlung die osmotische Wasserwanderung einsetzen?

Um dies mathematisch leichter formulieren zu können, gibt man der Frage folgende Form: Um wieviel Grad müßte die Temperatur des reinen Wassers (von z. B. 5° C) erhöht werden, damit sein Dampfdruck um 22% erniedrigt den Dampfdruckwert bei der ursprünglichen Temperatur ergebe? Es ist nun leicht einzusehen, daß, wenn

$$a = b - b \frac{p}{100}$$

ist, so beträgt

$$b = a \frac{100}{100 - p};$$

anstatt der Dampfdruckerniedrigung von 22% (berechnet aus dem Werte bei der höheren Temperatur) kann also eine Dampfdrucksteigerung von 28% (berechnet aus dem Werte bei der niedrigeren Temperatur) für die Rechnungen herangezogen werden. Es ist nun aus der Fig. 3 abzulesen, daß im Zeitpunkt, in dem die Kurve *O* von dem Verlauf der Kurve *K* abzuweichen beginnt (wo also die osmotische Wassereinwanderung einsetzt), die Temperatur des reinen Wassers (Kurve *T*₁) 5° C beträgt; dem entspricht ein Dampfdruck von 6,543 mm (Landolt-Börnstein); dieser Wert um 28% vermehrt, ergibt 8,375 mm Dampfdruck, welchem wiederum die Temperatur von 8,6° C entspricht. Somit wird unsere obige Frage — nach der Berechnung aus den Daten von Landolt-Börnstein — dahin beantwortet, daß die Temperatur der NaCl-Lösung zu 8,6° C sinken muß, um den Dampfdruckwert des reinen Wassers von 5° C zu erreichen. Eine osmotische Wassereinströmung findet also erst dann statt, wenn die Temperaturdifferenz unter dem Wert von 8,6 — 5 = 3,6° C sinkt. Andererseits liefert der Versuch folgendes: Aus Fig. 3 ist zu entnehmen, daß wenn die Kurve *O* von dem Verlauf der Kurve *K* abzuweichen beginnt, die Differenz der Kurven *T*₂ — *T*₁ 4° C zeigt gegenüber dem berechneten Wert von 3,6.

Zur einfachen Lösung der obigen Frage wird wiederum unsere Grundgleichung (6)

$$\Delta T = \frac{R T^2 \ln \frac{p_0}{p_1}}{D + \frac{n_1}{n_0} L - R T \ln \frac{p_0}{p_1}}$$

herangezogen; es ergibt sich ohne weiteres (*L* = 0)

$$\Delta T = 3,7,$$

während aus den Tabellen von Landolt-Börnstein 3,6, aus dem Verlauf des Versuches der Wert von 4,0 bestimmen ließ.

b) In Fig. 4 wird ein Versuch mit CaCl_2 demonstriert; eine Lösung von 46,5 g CaCl_2 in 100 g Wasser bedingt — laut Interpolation — eine Dampfdruckerniedrigung von 41 %. Die Berechnung nach der Gleichung (6)

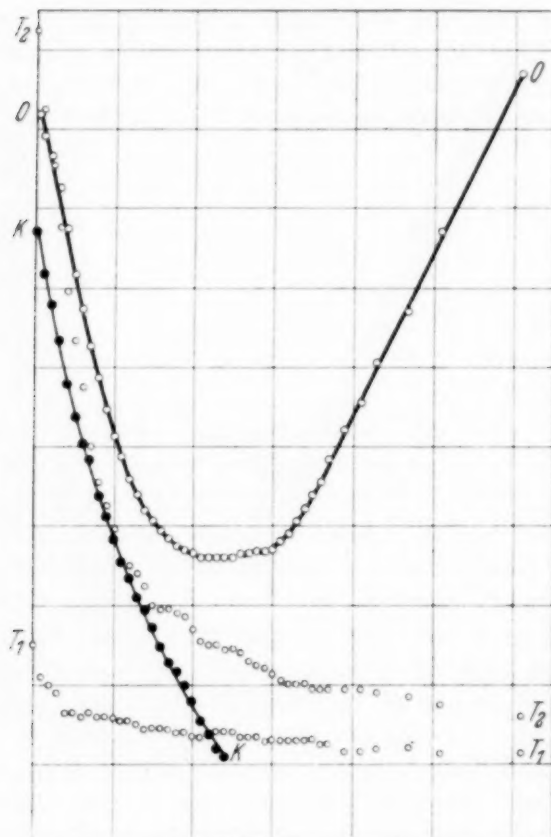


Fig. 3.

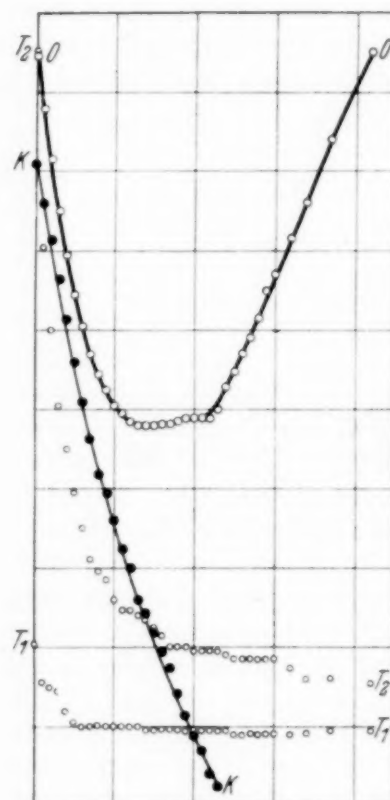


Fig. 4.

Fig. 3 bis 6. K = Abkühlungskurve, O = osmotische Kurve, T_1 und T_2 Temperaturkurve des reinen Wassers bzw. der Lösung außerhalb bzw. innerhalb der Membran. Abszisse: Zeit in Min., Ordinate: für K und O Meniskusbewegung in mm, für T_1 und T_2 Temperaturänderung in $0,2^\circ \text{C}$).

ergibt $\Delta T = 8,1$; aus Landolt-Börnstein läßt sich dafür $8,0^\circ \text{C}$ berechnen, während der Versuch (die Differenz von $T_2 - T_1$) unmittelbar 6 bis 7°C liefert.

c) Als nächstes Beispiel soll hier Fig. 5 folgen, welche aus einem Versuch mit einer 85 %igen Glycerinlösung stammt; die Dampfdruckerniedrigung beträgt etwa 60 %. Somit ergibt sich die Temperaturdifferenz nach Gleichung (6)

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: An den Fig. 3 bis 6 ist nur jede zehnte Einteilung zu sehen.

chung (6) zu $\Delta T = 14,6$; berechnet aus den Tabellen von Landolt-Börnstein zu 14,3, experimentell hingegen $(T_2 - T_1) = 12 - 14$.

d) Zuletzt dürfte ein Beispiel aus der Versuchsserie mit einer NaNO_3 -Lösung (72,5 g in 100 g Wasser; die Dampfdruckerniedrigung beträgt 22 %) in Fig. 6 gezeigt werden. Gleichung (6) liefert den Wert von $\Delta T = 3,7^\circ \text{C}$,

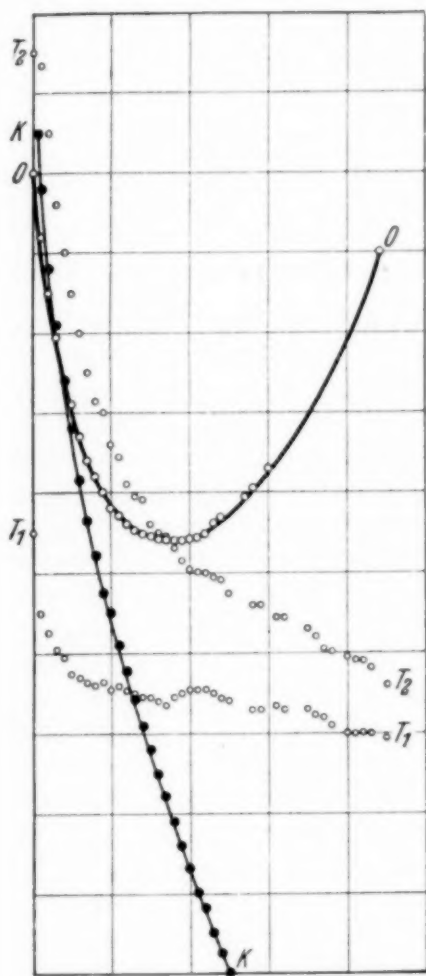


Fig. 5.

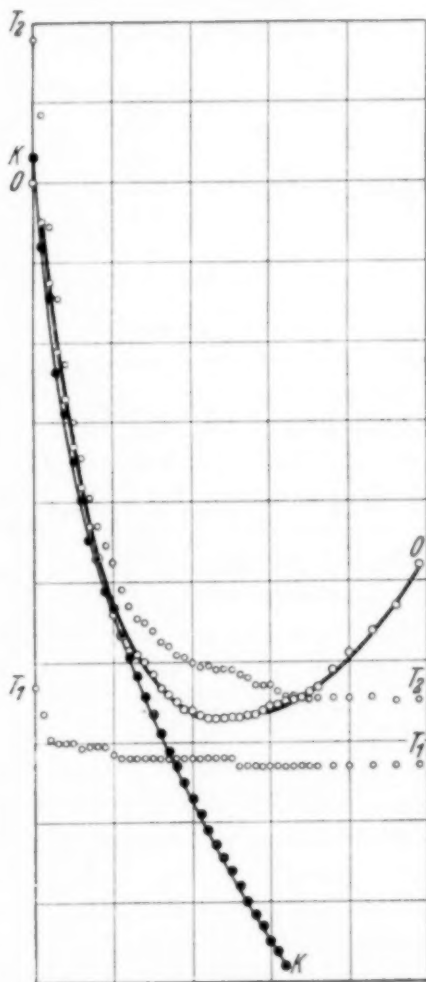


Fig. 6.

die Rechnung aus Tabellen in Landolt-Börnstein $3,6^\circ \text{C}$, der Versuch $(T_2 - T_1) 3,8^\circ \text{C}$.

Folgende Tabelle 1 läßt die berechneten Werte der Temperaturdifferenz mit den experimentell bestimmten vergleichen.

Es ließ sich also — mindestens für diese Versuche — experimentell zeigen, daß die osmotische Wasserwanderung wohl nicht durch die kinetische Theorie der nicht permeierenden Anteile des Gemisches, sondern vielmehr durch den Dampfdruckunterschied des Permeierenden — auf den beiden Seiten des Systems — zu erklären ist.

Tabelle 1. Die Temperaturdifferenz zwischen der wärmeren Lösung (T_2) und dem kälteren reinen Wasser (T_1), bei welcher beide den gleichen Dampfdruck besitzen (halbquantitative Versuche).

Substanz		T_1	$\Delta T = T_2 - T_1$		
	g pro 100 g Wasser		Berechnet nach		Gefunden
			Landolt- Börnstein	$\Delta T = \frac{R T^2 \ln \frac{p_0}{p_1}}{D - R T \ln \frac{p_0}{p_1}}$	
NaCl	32	5,0	3,6	3,7	4
Ca Cl ₂	46,5	6,0	8,0	8,1	6—7
Glycerin	570	8,4	14,3	14,6	12—14
Na NO ₃	72,5	5,8	3,8	3,7	4

IV. Weitere experimentelle und theoretische Folgen.

Auf den ersten Blick dürfte es befremdlich erscheinen, daß von uns mit Rindsblase ausgeführte osmotische Versuche in den Kampf geführt werden gegen eine so anerkannte und gutbewährte Lehre, wie sie die Anwendbarkeit der Gasgesetze auf das Verhalten gelöster Stoffe darstellt. Es ergibt sich ja sofort der Einwand, daß die allbekannten Mängel solcher Dutrochetscher Versuche kaum etwas gegen die genauen quantitativen Ergebnisse ausrichten können, welche aus Versuchen Pfefferscher Methodik gewonnen wurden. Bevor wir auf die Besprechung unserer mit Tonzellen angestellten Versuche zu sprechen kommen, soll über die Bewertung der Methodik kurz gesprochen werden. Die Osmose ist nämlich eine *biologische* Erscheinung, welche also im Naturgeschehen an *lebenden* biologischen Objekten sich abspielt, somit sind die Untersuchungen, die über diese Frage im Laboratorium angestellt werden, als *Modellversuche* anzusehen. Es darf nun keineswegs der prinzipielle Gesichtspunkt unbeachtet bleiben, daß unter den biologischen Modellversuchen immer diejenigen am meisten richtunggebend sind, die in ihrer Struktur und Wirkungsweise dem biologischen Geschehen am meisten entsprechen, kurz, die die biologische Funktion am besten nachahmen. Eben darum wird z. B. von niemandem für die Entstehung biologischer Potentialdifferenzen etwa ein Weston-Element zur Erklärung herangezogen, wie konstant und genau meßbar sein Strom auch immer sei, sondern vielmehr z. B. eine Beutner- oder Höber-Kette, trotzdem diese an *physikalischer* Verlässlichkeit mit einem konstanten Element nicht zu vergleichen sind. Nur soviel sei hier bezüglich des obigen Einwandes gesagt.

Nun, ganz abgesehen von dieser methodischen Frage, es wurden im vorigen Abschnitt Versuche beschrieben, die gegen die kinetische Theorie der Osmose sprachen, in den anderen Abschnitten wurde es weiterhin theoretisch kurz ausgeführt, daß zur Erklärung der Osmose die kinetische *Theorie* (des nicht Permeierenden) auch gar nicht nötig ist, da die *Tatsache* der Dampfdruckerniedrigung (des Permeierenden) einzig und allein genügt, um sämtliche Phänomene der Osmose exakt zu beschreiben. Es wurden somit bereits in den bisherigen schwerwiegende Gründe zutage gebracht, die es fordern, die kinetische Theorie der Osmose zu verlassen und ausschließlich die Dampfdrucktheorie zu verwenden.

Wie zu ersehen ist, handelt es sich in unseren bisherigen Ausführungen immer nur um die Theorie der Osmose, trotzdem schon van't Hoff klar

zum Ausdruck brachte, daß ihm eine Debatte über die hypothetische Erklärung der Osmose für ziemlich wertlos erscheine. Auch Wi. Ostwald war ähnlicher Ansicht, jedoch sah er weiter in die Zukunft, als er schrieb¹⁾: „Ein solches (sc. Bedürfnis nach hypothetischer Veranschaulichung) würde erst eintreten, wenn ... durch eine hypothetische Spezialisierung der Grundtatsachen eine Führung für weitere Forschungen gewonnen werden sollte.“ Nun, eben darauf wollen wir zu sprechen kommen.

Gegeben sei ein Gefäß, geteilt durch eine semipermeable Wand, wie dies in der schematischen Fig. 7 zu sehen ist. In 1 und 2 befindet sich dieselbe Lösung (z. B. molarer Rohrzucker). In diesem Falle herrscht natürlich Gleichgewicht; es wird nun die Frage gestellt: Was geschieht, wenn die Temperatur der beiden verschieden ist, z. B. wenn $T_1 < T_2$ ist. Im Sinne der klassischen Theorie ist der osmotische Druck am Ort 2 — von gleicher Konzentration, aber von höherer Temperatur (als in 1) — größer, so wäre eine Wasserwanderung von 1 nach 2 zu erwarten; demgegenüber kommt man auf Grund der Dampfdrucktheorie zu der Folgerung, daß eine entgegengesetzte Wasserwanderung von 2 nach 1 stattfinden muß, da der Dampfdruck in 2 bei der höheren Temperatur größer ist.

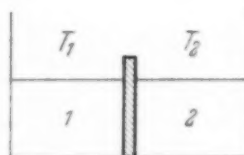


Fig. 7.

Am Wege des Suchens nach der befriedigenden Erklärung der Osmose sind wir also bei einer Fragestellung angelangt, wie sie auf Grund der bisherigen Lehre nicht einmal in Betracht gezogen wurde. *Diese Frage lautet, ob von 2 gleich konzentrierten Lösungen die wärmere Wasser an die kältere abgeben kann.*

Wir wollen die Versuche, welche in diesem Zusammenhang angestellt wurden, hier nicht ausführlich besprechen, da sie einzeln ganz spezielle methodische Besprechung erfordern und zu weittragenden Konsequenzen führen. So wird z. B. wiederum die Wichtigkeit der selektiven Löslichkeit in Vordergrund gestellt^{2) 3)}, wodurch die theoretische und experimentelle Bedeutung der ursprünglichen osmotischen Versuche von Nollet und Dutrochet⁴⁾ von neuem hervortritt. Da die Besprechung aller dieser Fragen bereits jenseits des Rahmens der vorliegenden Mitteilung liegen, wollen wir nur zwei typische Versuche kurz erwähnen.

¹⁾ Wi. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. II. Aufl. I, S. 699. W. Engelmann, 1910. — ²⁾ F. Parrot, Ann. d. Phys. **51**, 318, 1815. — ³⁾ W. Nernst, Theoretische Chem. V. Aufl. F. Enke 1907. S. 132. — ⁴⁾ A. Broca, Précis de physique medicale. 4. éd., p. 252. J. B. Bailliére 1926.

a) Um der biologischen Struktur nahezukommen, wurden Äthylätherlösungen von Lecithin, Cholesterin und Bienenwachs gemischt und diese Mischung in die Poren einer Tonzelle mittels Vakuum eingesogen; danach wurde der Zylinder getrocknet.

b) In anderen Versuchen wurden in Tonzylindern $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Membrane hergestellt, und zwar in der Mitte der Wand, dann die Zylinder sorgfältig gewaschen und mit gewöhnlicher Osmose ausprobiert.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß der Zylinder mit einer Lösung gefüllt und mittels Gummistöpsels in ein Gefäß gehängt wurde, welches dieselbe Lösung enthielt. Die konstante Temperaturdifferenz zwischen den Lösungen auf beiden Seiten der Membran wurde erreicht, indem man die eine Seite mit einem elektrischen Heizkörper wärmte, die andere Seite mit strömendem Wasser kühlte.

Die Versuche lieferten das wichtige Ergebnis, daß *Flüssigkeit von der wärmeren Stelle nach der kälteren noch gegen einen Druck von z. B. 70 bis 250 mm Hg strömte, indem die wärmere Lösung sich selbst konzentrierte und die kältere verdünnte¹⁾*. Das bedeutet soviel, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen durch Wärmedifferenz konzentriertere Lösungen dazu veranlaßt werden können, Lösungsmittel an verdünntere Lösung — entgegen den bisherigen Vorstellungen — abzugeben.

Somit scheint die Frage entschieden zu sein: Die Versuchsergebnisse stimmen mit dem überein, was sich auf Grund der Dampfdrucktheorie des Permeierenden erwarten ließ. Diese Ergebnisse enthalten aber noch viel mehr als eine Entscheidung zwischen der kinetischen bzw. Dampfdrucktheorie der Osmose. Laut dieser Versuche kann es nämlich durch eine ganz kleine Temperaturdifferenz zuwege gebracht werden, daß eine Lösung gegen das Konzentrationsgefälle Flüssigkeit transportiert, was eine *Erklärungsmöglichkeit* liefert für die bisher unerklärten Flüssigkeitsmobilisationen der biologischen Systeme.

Um einige Beispiele anzuführen, soll auf die problematischen und unerklärten Flüssigkeitstransporte hingewiesen werden, die bei der Vakuolen-

¹⁾ Zu einem erfolgreichen Versuch mit $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Membran war es nötig, an einer Seite der Membran eine Luftschicht (z. B. von 1 cm Höhe) zu lassen, damit im überall geschlossenen System auch eine Dampfphase vorhanden sei. Dadurch wird einerseits auf die Ansicht hingewiesen — z. B. Batelli und Stefani (Findlay, Der osmotische Druck. Deutsch: Szivessy. Th. Steinkopf, 1914), Callendar [Proc. Roy. Soc. London (A) **80**, 466, 1908] — laut welcher das Lösungsmittel die Poren der semipermeablen Wand in Dampfform passiert; andererseits ist die Bedeutung dieser Versuche für die Pflanzenphysiologie ins Auge springend, wenn man sich erinnert, daß die Pflanzen in enger Umgebung ihrer flüssigkeitstransportierenden Teile meistens Lufträume besitzen.

bildung der einzelnen Zellen, oder bei der wiederholten Füllung der pulsierenden Vakuole stattfinden. Auf dasselbe Problem stößt man, wenn man erklären will, wie die Pflanzen gegen beträchtliche Drucke Flüssigkeit bewegen können (Bäume), oder wie aus Pflanzenzellen — bei Bewegungen gewisser Pflanzenteile — Flüssigkeit in die interzellularen Räume getrieben werden kann. Geradeso unerklärt blieb der Mechanismus der Sekretionen, Exkretionen und Resorptionen in dem Tierkörper. Man sieht also, daß es sich hier um ein Problem handelt, welches das ganze Gebiet der Biologie umfaßt, und zu dessen Verständnis durch diese Versuche möglicherweise ein Beitrag geliefert wird.

Noch ein Punkt dürfte hier in aller Kürze erwähnt werden. Bekanntlich gilt in der Physiologie ganz allgemein die These, daß die Wärme für physiologische Leistungen keine Energiequelle abgeben kann, oder anders ausgedrückt, daß jener Teil des Energieinhaltes von Nahrungsstoffen, welcher im Körper bereits als Wärme erschien, für die Leistungen des Tierkörpers als *Energiequelle* verloren ist. (Da der Tierkörper im großen ganzen als ein isothermes System angesehen wird.) Demgegenüber sehen wir nun, daß ganz unbedeutende Temperaturdifferenzen, die auch innerhalb einer Zelle vorkommen können, genügend erscheinen, um beträchtliche osmotische Arbeit zu leisten. Dadurch wird aber auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die lebenden Systeme — entgegen der heutigen Lehre der Physiologie — die Wärme als direkte Energiequelle auf Arbeitsleistung verwenden können, insofern sie eine entsprechende Struktur besitzen.

Die ausführliche Besprechung der erwähnten Probleme gehört nicht mehr hierher, sie sollen in weiteren Publikationen experimentell und auch theoretisch bis ins einzelne behandelt werden. In diesem letzteren Abschnitt wollten wir nur darauf hinweisen, daß eine vorurteilsfreie Auseinandersetzung der Lehre über Osmose zu einer fruchtbringenden Problemstellung führte und für das Wissensgebiet von der Physik bis zur Biologie weittragende Ergebnisse verspricht.

Pécs, Institut für Medizinische Physik der Universität.

Neue Messungen der vertikalen Verteilung des Ozons in der Atmosphäre *).

Von **Victor H. Regener**, Friedrichshafen a. B.

Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1938.)

Zur Klärung der vertikalen Ozonverteilung wird eine neue Meßmethode für Ballonaufstiege entwickelt. Aufnahmen des ultravioletten Sonnenspektrums in verschiedenen Höhen werden im Gegensatz zu früheren Messungen unbeeinflusst von zerstreutem Himmelslicht und atmosphärischer Extinktion gewonnen und werden nach speziell aufgebauten photometrischen Methoden ausgewertet. Zwei Ballonaufstiege führen zur Auffindung eines *Minimums* für den Ozondruck in der Troposphäre. Es werden erhebliche zeitliche und örtliche Schwankungen des Ozonvorkommens in der unteren Atmosphäre festgestellt. Das Minimum und die Schwankungen werden eingehend diskutiert. Es wird eine Deutung unter Heranziehung der vertikalen atmosphärischen Durchmischung im Verein mit der chemischen Ozonzersetzung in der Troposphäre und am Erdboden gegeben.

1. Problemstellung.

Messungen am ultravioletten Ende des Sonnenlichtes vom Erdboden aus ergaben bis 1931 mittlere Höhen von etwa 50 km für die Ozonschicht¹⁾. Seitdem wurde durch Götze eine neue Methode zur Bestimmung der vertikalen Verteilung des Ozons entwickelt²⁾, welche 1934 zu dem Ergebnis führte, daß der Schwerpunkt der Ozonschicht in der unerwartet geringen Höhe von etwa 22 km zu suchen ist [Götze, Meetham und Dobson³⁾]. Dieses Resultat wurde aus Messungen am ultravioletten Ende des zenitalen Himmelslichtes vom Erdboden aus („Umkehreffekt“) berechnet.

In voller Übereinstimmung hiermit steht die von E. und V. H. Regener⁴⁾ zur selben Zeit aus Aufnahmen des ultravioletten Abbruchs im direkten Sonnenspektrum bei Registrierballonaufstiegen bis 30 km Höhe ermittelte vertikale Ozonverteilung.

Die darauf folgenden amerikanischen Stratosphärenflüge 1934 und 1935 waren ebenfalls mit Sonnenspektrographen zur Ozonmessung aus-

*) D. 93; vorl. Mitteilung Naturwissensch. **26**, 155, 1938.

¹⁾ Siehe bei F. W. P. Götze, Gerl. Beitr., Suppl. Bd. I, 180, 1931. — ²⁾ F. W. P. Götze, Gerl. Beitr. **31**, 119, 1931. — ³⁾ F. W. P. Götze, A. R. Meetham u. G. M. B. Dobson, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 416, 1934; A. R. Meetham u. G. M. B. Dobson, ebenda **148**, 598, 1935. — ⁴⁾ E. u. V. H. Regener, Phys. ZS. **35**, 788, 1934.

gerüstet, deren Aufnahmen von Brian O'Brien, Mohler und Stewart ausgewertet wurden¹⁾. Während die erhaltene Höhenlage des Ozon-Schwerpunktes recht gut mit den europäischen Messungen übereinstimmt, findet sich in der unteren Atmosphäre bis 16 km Höhe bei diesen Flügen nur ein verschwindend geringer Ozongehalt. Dies ist erstaunlich mit Rücksicht auf die Tatsache, daß am Erdboden nach zuverlässigen Methoden selbst 10- bis 50mal höhere Konzentrationen gemessen wurden²⁾. Andererseits ist bekannt, daß das bodennahe Ozon großen Schwankungen unterliegt, und daß die gesamte atmosphärische Schichtdicke des Ozons von der Wetterlage, von der geographischen Breite und von der Jahreszeit abhängt³⁾; die Ergebnisse der Himmelslichtmessungen von Götz, Meetham und Dobson stellen aber Mittelwerte aus mehreren Einzelbestimmungen dar, so daß stärkere Abweichungen hiervon bei den zwei einzelnen amerikanischen Aufstiegen unter diesem Gesichtspunkt nicht allzu fern liegen; zudem dürfte das Auflösungsvermögen der Himmelslichtmethode hinter dem bei Ballonaufstiegen erreichbaren zurückstehen. Was die früheren Stuttgarter Registrierballonaufstiege betrifft, so ist zu sagen, daß bei diesen die Meßgenauigkeit in geringen Höhen wegen der einfachen Anordnung unbefriedigend war. Mit Rücksicht auf den Einfluß der atmosphärischen Extinktion und den des diffusen Himmelslichtes auf die registrierten Spektren (siehe unten) wurden die angegebenen Werte unterhalb 10 km Höhe auch damals nur als Extrapolationen aufgefaßt. Die Unstimmigkeiten können also einestails verstanden werden als Folgen der geringen Anzahl und der in geringen Höhen verminderten Meßgenauigkeit der bisher bei Ballonaufstiegen durchgeführten Ozonmessungen; andernteils als Folgen des geringen Auflösungsvermögens der Himmelslichtmethode vom Erdboden aus. Nach den bisher aus Aufstiegen mit Ultraviolett-spektrographen gewonnenen Erfahrungen schien es möglich, durch Anwendung neuer Meßmethoden bei solchen Ballonaufstiegen auch für die untere Atmosphäre genaue Ergebnisse zu erhalten.

2. Das Prinzip der Meßmethode.

Eine der Fehlerquellen bei den früheren Messungen mit Registrierballonen⁴⁾ bestand darin, daß die weiße, diffus reflektierende MgO-Gips-

¹⁾ Brian O'Brien, F. L. Mohler u. H. S. Stewart, Nat. Geogr. Soc., Contr. Techn. Pap. Strat. Ser. Nr. 2, Washington 1935. — ²⁾ F. W. P. Götz, M. Schein u. B. Stoll, Gerl. Beitr. **45**, 237, 1935. — ³⁾ Siehe bei F. W. P. Götz, Gerl. Beitr., Suppl. Bd. I, 180, 1931. — ⁴⁾ E. u. V. H. Regener, l. c.

platte¹⁾ nicht nur das direkte, sondern auch das am Himmel zerstreute Sonnenlicht in den Spektrographen reflektierte. Der Weg des Himmelslichtes durch die Ozonschicht ist aber ein anderer als der des direkten Sonnenlichtes und hängt selbst wieder von der gesuchten vertikalen Ozonverteilung ab. Die störendste Fehlerquelle für geringe Höhen bestand darin, daß die Extinktion durch *Dunst* eine Ozonabsorption vortäuschte.

Demnach müssen folgende spezielle Anforderungen an eine genaue Meßmethode für die vertikale Ozonverteilung in der unteren Atmosphäre gestellt werden:

1. Ausschaltung des Himmelslichtes,
2. Ausschaltung des Dunsteinflusses.

Zur Ausschaltung des Himmelslichtes können Vorrichtungen angewandt werden, welche während des ganzen Aufstieges trotz der Gondeldrehungen das direkte Sonnenlicht mit Hilfe von automatisch sich einstellenden Spiegeln auf den Spalt des Spektrographen konzentrieren. Eine solche für andere Zwecke schon gebaute Anordnung²⁾ ist jedoch verhältnismäßig schwer und konnte im vorliegenden Falle auf einfache Weise umgangen werden.

Die diffus reflektierende weiße Scheibe wurde zwar beibehalten, aber von einer halbkugeligen Blende *H* (siehe Fig. 1), der sogenannten „Kompaßblende“, umgeben. Diese leicht drehbar gelagerte, aus Aluminiumblech gedrückte Halbkugel hat zwei Öffnungen, eine seitliche zum Eintritt des direkten Sonnenlichtes und eine zweite, welche das reflektierte Licht senkrecht nach oben zum Spektrographen gelangen läßt. Die weiße MgO-Gipsplatte *P* befindet sich in der Mitte des Bodens der Halbkugel. Durch eine Magnetnadel *M* auf der in Edelsteinen gelagerten Achse wird die seitliche Öffnung in Südrichtung gehalten, das direkte Sonnenlicht kann während der ganzen Aufstiegsdauer die Gipsplatte erreichen. Auf diese Weise werden 91% des Himmelslichtes weggeblendet, so daß diese Fehlerquelle hinreichend beseitigt ist. Die Kupferscheibe *K* dient zur Dämpfung und verhindert gegebenenfalls ein Aufschaukeln von Drehschwingungen der Halbkugel.

Bei der weiteren Entwicklung der Methode wurde dafür Sorge getragen, daß durch Auswertung recht vieler Wellenlängen die durch das Ozon verursachte *Steilheit* des Intensitätsabfalls im Sonnenspektrum erfaßt wird.

¹⁾ Diese horizontale Platte war unter dem vertikal nach unten gerichteten Kollimator angebracht und ermöglichte trotz der Drehungen der Apparategondel jederzeit in verschiedenen Höhen Aufnahmen des Sonnenspektrums.
— ²⁾ V. H. Regener, Naturwissensch. **26**, 141, 1938.

Diese Ozonmessung läuft demnach im Prinzip auf die Ermittlung einer spektralen Energieverteilung hinaus. Die Extinktion des Dunstes wird als nicht abhängig von der Wellenlänge angesehen, was durch direkte Messungen der selektiven Extinktion in der Erdatmosphäre bestätigt worden ist¹⁾. Solche nicht wellenlängenabhängige Extinktionen beeinflussen die *Steilheit* des Intensitätsabfalls nicht und sind deshalb bei dieser Methode von vornherein unschädlich.

Da der Intensitätsabfall vom Beginn der Ozonabsorption bis zu den letzten bei einem Aufstiege verwertbaren Wellenlängen etwa 100 : 1 beträgt, könnte durch die Schwärzungskurve einer photographischen Platte nur ein kleines Stück davon erfaßt werden.

Auf diesem Grunde wurde auf dem Spalt des Spektrographen ein Stufenfilter angebracht, dessen fünf Stufen bezüglich ihrer Durchlässigkeit geeicht wurden. Das Stufenfilter bringt gleichzeitig die Möglichkeit einer besonders einfachen Bestimmung des Intensitätsabfalls mit sich (siehe unten). Ferner wurde die Wellenlängenabhängigkeit verschiedener in die Auswertung eingehender Faktoren

in Betracht gezogen, so die Wellenlängenabhängigkeit der extraterrestrischen Sonnenenergie, des Reflexionsvermögens der Gipscheibe, der Extinktion im Spektrographen, besonders die Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion durch Rayleigh-Streuung in der Atmosphäre.

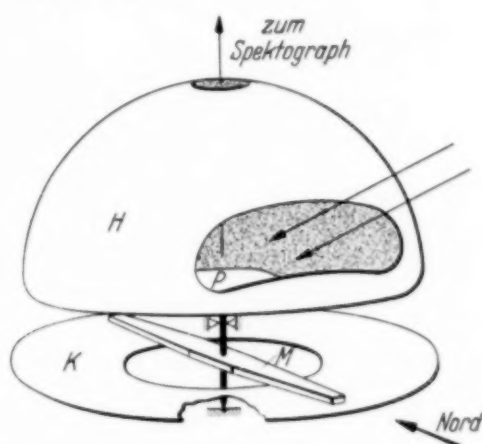


Fig. 1. Die „Kompaßblende“ zur Fernhaltung des Himmelslichtes.

3. Der Aufbau des Ozonspektrographen.

Fig. 2 zeigt eine Gesamtansicht des Quarzspektrographen, fertig zum Einbau in einen Käfig zum Schutze gegen Beschädigungen bei der Landung. Bei 1 ist die Kompaßblende zu sehen, bei 2 das Kollimatorrohr, bei 3 das Kamerarohr und bei 4 ein polarisierter Elektromagnet, der den Verschluß betätigt (die Eisenplatte 5 dient zur Abschirmung seines Streufeldes, damit die Kompaßblende nicht aus der Nord-Süd-Richtung abgelenkt wird). Bei 6 befindet sich die Kassette für die Spektralplatte, geschützt gegen Beschädigungen bei der Landung durch einen stabilen Pappkasten. Die runde photographische Platte wird mit Hilfe einer Kontaktuhr 7 in regel-

¹⁾ C. G. Abbot, *Astrophys. Journ.* **34**, 203, 1911.

mäßigen Zeitabständen bei geschlossenem Verschluß elektrisch weitergedreht. Die Registrierung des Luftdruckes zur späteren Berechnung der Höhe besorgt synchron mit den Spektralaufnahmen der photographisch aufzeichnende Barograph 8, dem ein Thermograph zur Messung der Temperatur in der Gondel beigegeben ist¹⁾.

Der Spalt des Spektrographen mußte 10 mm hoch gemacht werden, damit die fünf Stufen des Stufenfilters ausgenutzt werden konnten; die



Fig. 2. Der Ozonspektrograph für Registrierballonaufstiege.

Spaltbreite betrug nur 21 μ , da die spätere Auswertung der Sonnenspektren am *Kontinuum* zwischen den Fraunhofer-Linien vorgenommen wurde. Bei Verwendung eines breiteren Spaltes würde an den wenigen schmalen Stellen, an denen der kontinuierliche Untergrund zwischen den zahlreichen Absorptionslinien hindurchkommt, eine zu geringe Intensität vorgetäuscht werden.

Zur gleichmäßigen Erleuchtung des Spaltbildes auf der photographischen Platte über die ganze Höhe des Spaltes dient eine direkt vor dem Spektrographenspalt und dem Stufenfilter angebrachte Beleuchtungslinse, welche die Gipsscheibe in die Kollimatorlinse abbildet. So werden durch zufällige ungleich-

mäßige Beleuchtungen der Gipsplatte die Intensitätsverhältnisse längs des Spaltbildes nicht beeinflußt.

Das Stufenfilter besteht aus einer Quarzplatte mit fünf aneinander grenzenden Streifen aus lichtdurchlässig aufgedampftem Platin. Die Durchlässigkeit solcher Platinschichten nimmt zwar nach kurzen Wellenlängen hin etwas zu, dagegen ändert sich das Transparenz-Verhältnis zweier Stufen verschiedener Durchlässigkeit, welches in die Auswertung eingeht (siehe unten), in dem verwendeten Spektralbereich nicht²⁾.

¹⁾ E. u. V. H. Regener, l. c. — ²⁾ H. Kienle, ZS. f. Astrophys. 1. 13, 1930.

4. Die Auswertung von Spektren und die Eichung der Apparatur.

a) *Die Anwendung des Stufenfilters.* In Fig. 3 sei als Beispiel die Kurve L die zu messende Energieverteilung, wobei die Intensitäten in logarithmischem Maßstab als Funktion der Wellenlänge aufgetragen sind. Die mit den Zahlen I bis V versehenen Kurven stellen die von den fünf Stufen des Stufenfilters durchgelassenen Intensitäten dar, wie sie auf die photographische Platte gelangen. Die photographische Schicht kann nur das zwischen den Intensitäten J_1 und J_2 gelegene Intervall brauchbar reproduzieren; als Folge hiervon werden die fünf Photometerkurven etwa den in Fig. 4 schematisch dargestellten Verlauf zeigen. Auf der Ordinate ist von oben nach unten zunehmend die Transparenz T der Schicht aufgetragen. Das benutzte Zeiss-Registrierphotometer erlaubt, die fünf Photometerkurven so auf eine Registrierplatte zu bringen, daß alle fünf Kurven einer

Wellenlängenskala zugehören. Soll nun aus den Photometerkurven eine spektrale Energieverteilung bestimmt werden, so wird im einzelnen folgender Weg eingeschlagen.

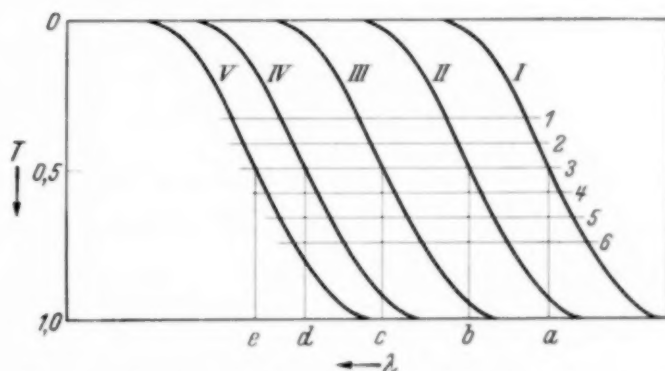
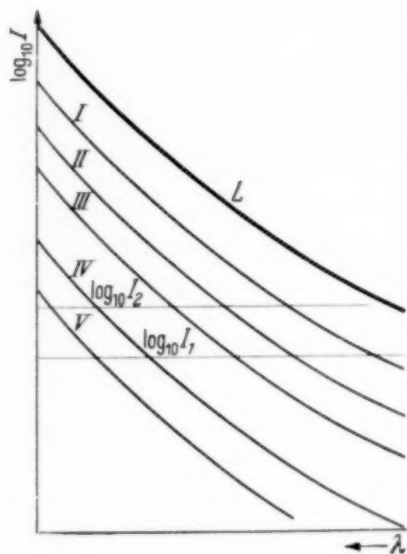


Fig. 3. Absorption des Stufenfilters.

Fig. 4. Auswertung der Photometerkurven (schematisch).

Zunächst wird angenommen, daß die „spektrale Empfindlichkeit des Apparates“ konstant ist, d. h. es wird die Wellenlängenabhängigkeit der Plattenempfindlichkeit, der Extinktion im Spektrographen und der Durchlässigkeit des Stufenfilters *corerst* vernachlässigt. Die Berücksichtigung dieser Faktoren wird später eine Korrektur erfordern, welche mit „selektive“ Korrektur bezeichnet sei.

In der Photometerregistrierung (Fig. 4) werden Geraden parallel der Abszisse gezogen, d. h. Linien konstanter Transparenz oder Schwärzung. Die Linie 3 schneide die fünf Photometerkurven bei den fünf Wellenlängen a bis e , den „Wellenlängen gleicher Schwärzung“.

Die Intensität der Lichtquelle bei der Wellenlänge b erzeugt durch die Stufe II hindurch dieselbe Schwärzung wie diejenige bei der Wellenlänge a durch die Stufe I hindurch. Man erhält also die Intensität J_b , wenn man die Intensität J_a mit dem Durchlässigkeitsverhältnis t_I/t_{II} der Stufen I und II multipliziert. Wird nicht J_b , sondern $\log_{10} J_b$ gesucht, so ist der Betrag $(\log_{10} t_I - \log_{10} t_{II})$ zu $\log_{10} J_a$ zu addieren. Es gelingt nun auf graphischem Wege besonders einfach, auf diese Weise die spektrale Verteilung der logarithmischen

Intensität unter Verwendung aller Stufen zu ermitteln.

In Fig. 5 entsprechen die Ordinatenwerte I bis V den negativen Logarithmen der Durchlässigkeiten t der Stufen I bis V. Die erste aus der Linie 3 der Fig. 4 gewonnene „Wellenlänge gleicher Schwärzung“ a wird, da sie dem Schnittpunkte mit der ersten Stufe entstammt, auf der Höhe I markiert, die Wellenlänge b auf

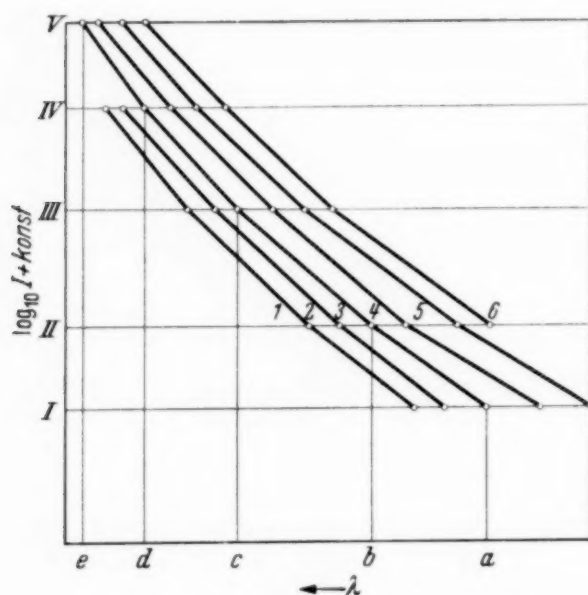


Fig. 5. Stufen-Auswertungsschema.

der Stufe II usw. Die Verbindungslinie der so erhaltenen $\log_{10} J$ -Werte stellt bereits die gesuchte, logarithmisch aufgetragene spektrale Energieverteilung dar.

Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit werden in Fig. 4 nicht nur eine, sondern (wie später meistens) sechs Linien konstanter Schwärzung 1 bis 6 genommen. So werden in Fig. 5 insgesamt sechs logarithmische Intensitätskurven erhalten. Da eine absolute Intensitätsmessung nicht erstrebt wird, ist es in dem logarithmischen Maßstab der Ordinate ohne Bedeutung, wie weit die Intensitätskurven in senkrechter Richtung auseinander liegen. Zur graphischen Mittelbildung werden die Punkte $a b c \dots$ jeder der sechs Kurven auf Pauspapier derart durchgezeichnet, daß alle Punkte so gut wie möglich zu einer Kurve beitragen. Diese durch alle Punkte gezogene Mittelkurve wird dann als die gesuchte spektrale Energieverteilung angesehen¹⁾.

¹⁾ Hierbei wird die Gradation in dem kleinen, später verwendeten Spektralbereich als unabhängig von der Wellenlänge angesehen, was (vgl. z. B. Fußnote 1 auf S. 643) berechtigt ist.

b) Die Bestimmung der Transparenzverhältnisse des Stufenfilters und die Berücksichtigung der „selektiven“ Korrektur. Vor jedem Aufstieg wurde die spektrale Empfindlichkeit des Apparates bestimmt. Als Lichtquelle bekannter spektraler Energieverteilung diente für diese Eichungen zunächst ein elektrisch geheizter schwarzer Körper aus keramischer Masse, dessen Intensitäten bei gegebener Temperatur aus dem Planckschen Strahlungsgesetz bekannt sind.

Wie oben erwähnt, sind die Transparenz-Verhältnisse der Stufen des Filters unabhängig von der Wellenlänge. Daher werden auch die senkrechten Abstände der Linien I bis V voneinander in dem Stufen-Auswertungsschema Fig. 5 stets dieselben bleiben; dagegen werden es nicht mehr Geraden sein, sondern je nach der Größe und Wellenlängenabhängigkeit der notwendigen selektiven Korrektur mehr oder weniger gekrümmte Kurven. Die Berücksichtigung dieser Korrektur geht aus der Eichung des Stufenfilters im folgenden hervor.

An die Stelle der Gipsplatte wird die Öffnung des auf 1773°K geheizten schwarzen Körpers gebracht (die Temperaturmessung geschah mit einem Pt-PtRh-Thermoelement). Seine berechnete spektrale Energieverteilung ist in Fig. 6 (ausgezogene Kurve) abgebildet.

Wie in Fig. 4 dargestellt, werden nun in der Photometerregistrierung die Wellenlängen gleicher Schwärzung $abc\dots$ aufgesucht. Zu diesen Wellenlängen werden aus Fig. 6 die logarithmischen Intensitäten des schwarzen Körpers $\log_{10} J_a$, $\log_{10} J_b$, $\log_{10} J_c, \dots$ ermittelt. Demnach sind $(\log_{10} J_b - \log_{10} J_a)$, $(\log_{10} J_c - \log_{10} J_b), \dots$ die Logarithmen der Transparenzverhältnisse des Stufenfilters $(\log_{10} t_{\text{I}} - \log_{10} t_{\text{II}})$, $(\log_{10} t_{\text{II}} - \log_{10} t_{\text{III}}), \dots$ Diese Prozedur wird nun wiederum nicht nur mit einer Linie gleicher Schwärzung vorgenommen, sondern mit mindestens sechs. So werden für jede Stufe sechs logarithmische Transparenzverhältnisse erhalten, aus denen ein Mittelwert gebildet wird¹⁾.

Zwecks Ermittlung der selektiven Korrektur wird nun mit diesen Transparenzen das Stufen-Auswertungsschema der Fig. 5 aufgebaut. Dann

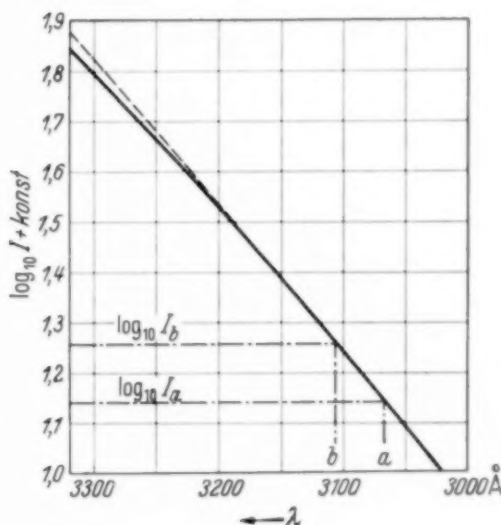


Fig. 6. Energieverteilung des schwarzen Körpers.

¹⁾ Vgl. Fußnote 1 auf folgender Seite.

werden die Wellenlängen $a b c \dots$ eingetragen, als ob es gelte, die Intensitätsverteilung des schwarzen Körpers zu ermitteln. Hierbei zeigt sich, daß sich nicht genau die ausgezogene Kurve der Fig. 6, d. h. das wahre Spektrum des schwarzen Körpers reproduziert, sondern die gestrichelte Kurve. Die (logarithmische) selektive Korrektur $\Delta \log_{10} J$ ist gleich der Differenz der ausgezogenen Kurve minus der gestrichelten Kurve in Fig. 6. Ohne das Verfahren der Auswertung zu komplizieren, wird diese Korrektur angebracht, indem die $\Delta \log_{10} J$ zu den Geraden I bis V in Fig. 5 addiert werden; dies

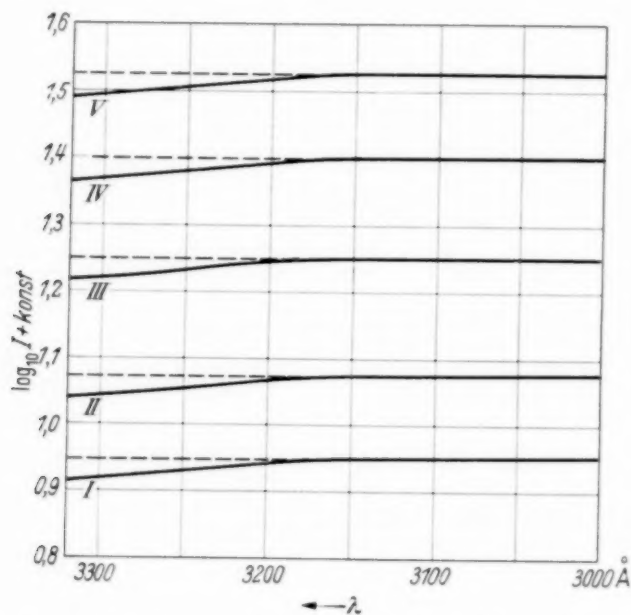


Fig. 7. Stufen-Auswertungsschema mit „selektiver“ Korrektur.

ergibt dann die ausgezogenen, leicht gekrümmten Linien in Fig. 7. Wird nun dieses Schema genau wie das der Fig. 5 verwendet, so ergibt sich offenkundig die wahre spektrale Energieverteilung des schwarzen Körpers nach Fig. 6, ausgezogene Kurve¹⁾.

c) Die spektrale Energieverteilung der Wolframbandlampe (Anschluß an den schwarzen Körper). Der schwarze Körper erforderte wegen seiner verhältnismäßig niedrigen Temperatur eine Belichtungszeit von 12 Stunden

¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß sich ohne vorherige Kenntnis der Transparenzen des Stufenfilters die selektive Korrektur nicht exakt ermitteln läßt. Somit lassen sich auch die Transparenzverhältnisse des Stufenfilters ohne Kenntnis der selektiven Korrektur nicht exakt ermitteln. Das oben konstruierte Stufen-Auswertungsschema gilt daher nur für Energieverteilungen, welche von der des schwarzen Körpers bei 1773° K nicht wesentlich abweichen. Für die in verschiedenen Höhen gemessenen Ozonschichtdicken kann dies einen konstanten additiven Fehler bedeuten, der aber gering einzuschätzen ist und der außerdem in die aus Differenzbildungen gewonnenen Ozon-Konzentrationen (siehe unten) nur in zweiter Ordnung eingehen kann.

daß er für schnelle Eichungen kurz vor den Aufstiegen unbrauchbar war, Hierfür erwies sich eine Wolframbandlampe als geeigneter, bei welcher eine Belichtungszeit von 1 bis 2 Minuten ausreichte. Da der Ozonspektrograph nach Eichung des Stufenfilters und nach Berücksichtigung der selektiven Korrektur zur Bestimmung von spektralen Energieverteilungen eingerichtet war, gelang es leicht, das Spektrum der Wolframbandlampe zu ermitteln.

Zu diesem Zweck wird — wie bei allen späteren Eichungen mit der Wolframbandlampe — an die Stelle der Gipsplatte eine Mattscheibe aus Quarz gebracht, welche rückwärtig von dem Wolframband erleuchtet wird.



Fig. 8. Anschluß der Wolframbandlampe an den schwarzen Körper (kurze Wellenlängen außen; die Spektren sind oberhalb $\lambda = 3600 \text{ \AA}$ abgeblendet).

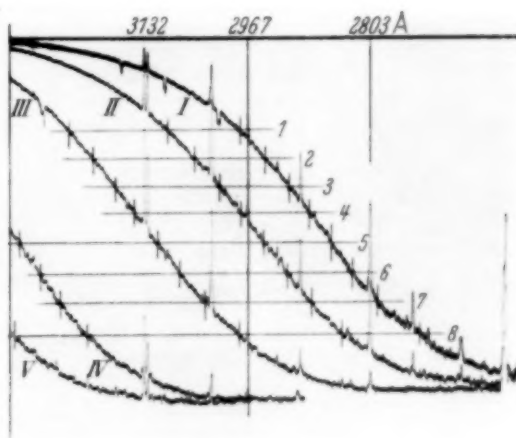


Fig. 9. Photometerkurven des Spektrums Nr. 10 in nebenstehender Fig. 8.

Die Mattscheibe ist notwendig, weil das Wolframband wegen seines Einbaues in den Lampenkolben einer Justierung nicht zugänglich ist; sie wurde ein für allemal in ihrer Stellung zum Wolframband fixiert. Auch eine Abbildung des Wolframbandes auf den Spalt scheidet aus, da die Temperatur des Bandes und somit seine spektrale Energieverteilung nicht über seine ganze Länge konstant ist¹⁾.

Fig. 8 zeigt die hierfür aufgenommenen Spektren in halber natürlicher Größe²⁾. Nr. 15 ist das 12 Stunden lang belichtete Spektrum des schwarzen Körpers, aus welchem nach dem beschriebenen Verfahren die Transparenzverhältnisse der Stufen und die selektive Korrektur ermittelt wurden. Die Spektren 1 bis 13 sind verschieden lange Belichtungen mit der Wolframbandlampe. Auf allen Spektren sind als Wellenlängenmarken zur Ermittlung der Dispersionskurve die Quecksilberlinien schwach hinzu belichtet.

¹⁾ D. Barbier, D. Chalonge, H. Kienle u. J. Wempe, ZS. f. Astrophys. 12, 178, 1936. — ²⁾ Verwendet wurde stets die „Agfa-Phototechnische Platte B“.

Die Photometerkurven des Spektrums 10 sind als Beispiel in Fig. 9 in halber natürlicher Größe abgebildet, enthaltend die zur Auswertung eingezeichneten Linien gleicher Schwärzung 1 bis 8; die Schnittpunkte mit den Kurven I bis V sind markiert, ihre Abstände von der Quecksilberlinie 2967 Å aus werden in Millimeter gemessen. Aus der Dispersionskurve werden

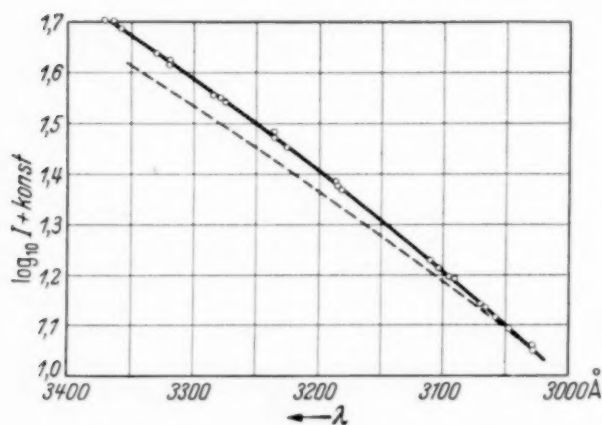


Fig. 10. Spektrum der Wolframbandlampe.

so die Wellenlängen gleicher Schwärzung erhalten. Diese Wellenlängen werden in das Koordinatensystem der Fig. 7 eingetragen und so die noch zu mittelnende spektrale Energieverteilung gewonnen. Die erhaltene Kurve für die Wolframbandlampe ist in Fig. 10 gestrichelt eingezeichnet. Diese Kurve wird noch nicht der Wirklichkeit entsprechen, denn es ist noch der

Tatsache Rechnung zu tragen, daß der schwarze Körper 12 Stunden, die Wolframbandlampe aber nur 1 bis 2 Minuten belichtet wurde; im Verlaufe der Messungen machte sich eine Abhängigkeit des Schwarzschild-Effektes von der Wellenlänge bemerkbar. Eine diesbezügliche Korrektur für verschiedene Belichtungszeiten mußte daher gesondert bestimmt werden; sie sei im folgenden mit „Zeit-Korrektur“ bezeichnet.

d) *Die Ermittlung der Zeitkorrektur.* Durch gleichzeitiges Verändern von Belichtungszeit t und Intensität J wurden mit Hilfe der Wolframbandlampe ungefähr gleiche Lichtsummen $J \cdot t$ hergestellt und durch Vergleich der so erhaltenen Kurven für die spektrale Energieverteilung die Zeitkorrektur als Funktion der Wellenlänge ermittelt.

Am Ort der Gipsscheibe wurde zu diesem Zwecke eine weitere Quarzmattscheibe angebracht, von welcher die Wolframbandlampe mit ihrer eigenen Mattscheibe (siehe oben) in verschiedene Entfernungen gebracht werden konnte. So wurde die Intensitätsveränderung vorgenommen ¹⁾.

¹⁾ Durch Schrägstellung der einen Mattscheibe (Wolframbandlampe) wurde festgestellt, daß das Richtungs-Streuvermögen dieser Mattscheibe nicht von der Wellenlänge abhängt; so konnte auch die Veränderung des Abstandes der beiden Mattscheiben keine Fälschung der spektralen Energieverteilung verursachen.

Es ergab sich, daß die verwendete photographische Schicht bei langer Belichtungszeit (und etwa gleicher Lichtsumme) für längere Wellenlängen *relativ empfindlicher* wird gegenüber kürzeren Wellenlängen. Die Größe der Zeitkorrektur wurde für das Belichtungszeitverhältnis 110:1 exakt ermittelt. Für andere Belichtungszeitverhältnisse t_n/t_m ergeben sich die Zeitkorrekturen $\Delta \log_{10} J$ aus der Proportionalität

$$\Delta \log_{10} J \sim \log_{10} \frac{t_n}{t_m}.$$

Diese Beziehung stützt sich auf das Schwarzschildsche Gesetz und bestätigte sich im Verlaufe von anderen Eichungen gut. Nach Anbringung der Zeitkorrektur an die gestrichelte Kurve in Fig. 10 wird die ausgezogene Kurve erhalten, welche jetzt als wahre Energieverteilung der Wolframbandlampe anzusehen ist.

e) Die Ermittlung der Korrektur für den MgO-Gipsschirm. Da das Sonnenspektrum über den dazwischen geschalteten MgO-Gipsschirm aufgenommen wird, mußte dieser auf eine gegebenenfalls bestehende Abhängigkeit seines Reflexionsvermögens von der Wellenlänge untersucht werden.

Mit der geeichten Wolframbandlampe wurden Aufnahmen mit und ohne zwischengeschaltetem Gipsschirm hergestellt und ähnlich wie oben beschrieben, miteinander graphisch verglichen. Es ergab sich eine schwache Zunahme des Reflexionsvermögens mit abnehmender Wellenlänge (zwischen 3300 und 3000 Å).

Mit dieser Korrektur ist die letzte der aus der selektiven Empfindlichkeit der Apparatur entspringenden Fehlerquellen berücksichtigt.

5. Gang einer Bestimmung des atmosphärischen Ozons aus dem Sonnenspektrum.

Grundsätzlich kann bei Ozonmessungen mit Hilfe des Sonnenspektrums in jeder Höhe, in der eine Aufnahme gemacht wird, nur die gesamte über dem Apparat liegende Schichtdicke des atmosphärischen Ozons gemessen werden. Aus der Abnahme dieser Schichtdicke mit zunehmender Höhe wird durch Differenzbildung die jeweils vorhandene Ozonkonzentration berechnet.

a) Das Koordinatensystem zur Bestimmung der Steilheit des Intensitätsabfalls. Fig. 11 zeigt berechnete Energieverteilungen des Sonnenspektrums hinter verschiedenen Schichtdicken Ozon (ausgezogen); auf der Abszisse sind nicht Wellenlängen, sondern die mit diesen fest verknüpften Ab-

sorptionskoeffizienten α des Ozons¹⁾ aufgetragen, auf der Ordinate die logarithmischen Intensitäten $\log_{10} J$. Hierbei wurde der spektrale Intensitätsabfall der extraterrestrischen Sonnenstrahlung sowie der selektive

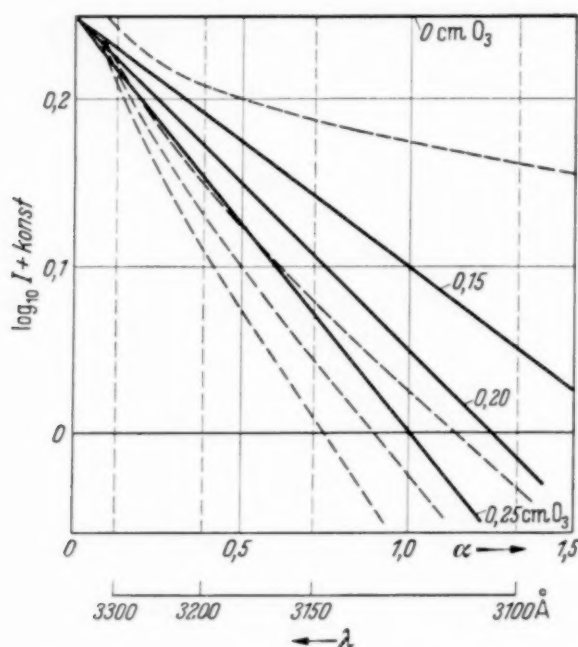


Fig. 11. Logarithmischer Intensitätsabfall hinter Ozon.

Einfluß der Extinktion in der Erdatmosphäre zunächst vernachlässigt. Gemäß der Beziehung

$$J = c \cdot 10^{-\alpha d}$$

(J = Intensität hinter Ozon, $c = J_0$ = extraterrestrische Sonnenintensität = const)

$$\log_{10} J = c' - d\alpha$$

ergeben sich Geraden vom Richtungsfaktor $-d$, wenn α auf der Abszisse und $\log_{10} J$ auf der Ordinate aufgetragen wird. Dies erleichtert die Ozonbestimmung erheblich, da durch die erhaltenen Meßpunkte einfach die am besten angepaßte Gerade gelegt wird. Im folgenden wird daher dieses Koordinatensystem immer zugrunde gelegt, selbstverständlich schon bei dem Stufen-Auswertungsschema.

¹⁾ Als dekadische Absorptionskoeffizienten des Ozons wurden diejenigen nach den Laboratoriumsmessungen von Läubli (Helv. Phys. Acta **1**, 208, 1928) verwendet: $\log_{10} \alpha = 16.74 - 0.00536 \lambda$ (λ in Å). Auch für die extremen Druck- und Temperaturverhältnisse der hohen Atmosphäre werden diese in Ermangelung anderer Bestimmungen allgemein verwendet. — Das angegebene Gesetz vernachlässigt die Huggins-Banden; hierzu siehe die Bemerkung weiter unten.

b) *Die Korrektur für die selektive Extinktion der Erdatmosphäre.* Die atmosphärische Extinktion beruht, soweit sie wellenlängenabhängig ist, auf Rayleigh-Streuung an den Luftmolekülen, welche der vierten Potenz der reziproken Wellenlänge proportional ist. Dies bedeutet für die in Fig. 11 dargestellten Intensitätsabfälle eine zusätzliche Schwächung bei kurzen Wellenlängen, entsprechend den gestrichelt eingezeichneten Kurven, sie stellen die Extinktion der homogenen reduzierten senkrechten Schichtdicke der ganzen Erdatmosphäre dar. In großen Höhen wird die Abweichung von den ausgezogenen Geraden natürlich geringer sein, entsprechend der geringeren Luftmasse über dem Apparat.

Für die Schwächung durch atmosphärische Extinktion gilt

$$J = J_0 \cdot 10^{-\beta s},$$

wo β der dekadische Koeffizient der Rayleigh-Extinktion und s die Schichtdicke der homogenen reduzierten Luftmasse bedeutet. Wegen des logarithmischen Maßstabes beträgt die Differenz zwischen den ausgezogenen und der gestrichelten Kurve in Fig. 11: $\Delta \log_{10} J = \beta s$. Dies ist somit die Korrektur, welche an dem Stufen-Auswertungsschema für die Sonnenspektren anzubringen ist, damit zur Erleichterung der Ozonbestimmung bei der Auswertung sofort die Geraden der Fig. 11 erhalten werden.

Für die in den verschiedenen Höhen belichteten Aufnahmen sind diese Korrekturen jeweils proportional der durchstrahlten Luftmasse zu verändern. Die Luftmasse geht aus dem gleichzeitig gemessenen Luftdruck hervor. Multiplikation der senkrechten Luftschicht über dem Apparat mit $\sec Z$ (Z = Zenitwinkel der Sonne) ergibt die schräg durchstrahlte Schichtdicke¹⁾. Hieraus geht hervor, daß für die Aufnahmen aus verschiedenen Höhen je ein besonderes Stufen-Auswertungsschema zu zeichnen ist. Daß diese Korrektur die selektive Extinktion der Erdatmosphäre erschöpfend darstellt, zeigte sich während der Auswertung der Aufstiege darin, daß (nach Einbeziehung der konstanten Korrektur für das extraterrestrische Sonnenspektrum) sich die aus *allen* Höhen erhaltenen Intensitätsabfälle im Mittel als die geforderten Geraden ergaben.

Nach Anbringung der Korrektur für die selektive Extinktion in der Erdatmosphäre sind nunmehr alle *irdischen* selektiven Einflüsse berücksichtigt.

c) *Die Berücksichtigung der spektralen Energieverteilung der Sonne außerhalb der Erdatmosphäre.* Auch nach Anbringung der irdischen Korrekturen werden wegen der extraterrestrischen spektralen Energieverteilung

¹⁾ Die Erdkrümmung spielt für Zenitwinkel $< 80^\circ$ hier noch keine Rolle.

der Sonne noch keine Geraden erhalten. Es ist daher noch eine letzte Korrektur an dem Stufen-Auswertungsschema anzubringen.

Die Höhe dieser Korrektur kann nicht einfach unter der Annahme angesetzt werden, daß die Sonne in dem verwendeten Spektralbereich zwischen 3000 und 3300 Å gemäß ihrer effektiven Temperatur von 5740° K strahle¹⁾. Es ist aus direkten Messungen der spektralen Energieverteilung und aus Messungen der Randverdunklung auf der Sonnenscheibe in Abhängigkeit von der Wellenlänge bekannt, daß die Absorption der Sonnenatmosphäre nach kürzeren Wellenlängen hin beträchtlich ansteigt. Nach

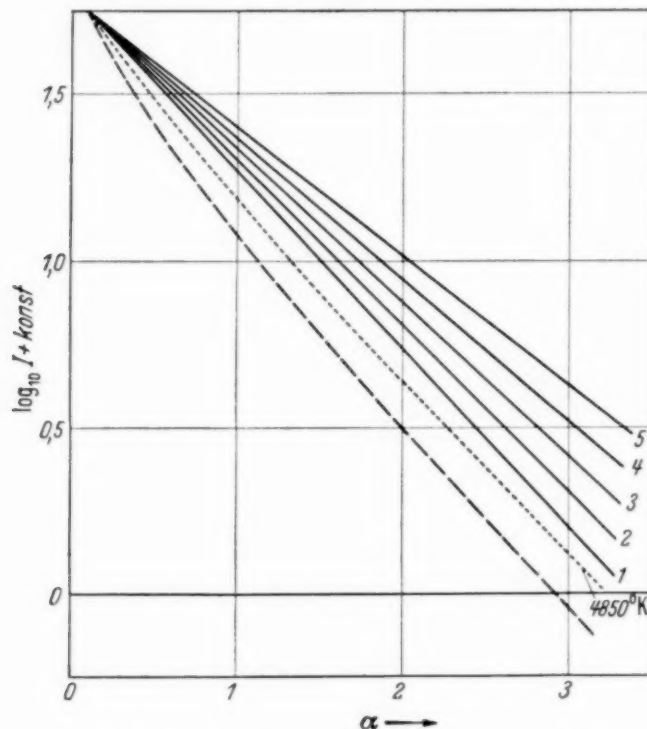


Fig. 12. Ermittlung der „Sonnenkorrektur“.

neueren Bearbeitungen der vorhandenen Messungen der spektralen Energieverteilung im Sonnenkontinuum²⁾ entspricht diese zwischen 3000 und 4000 Å nur noch einer Farbtemperatur von 4850° K. Fig. 12 zeigt, daß auch bei Verwendung einer solchen Energieverteilung zur Korrektur noch keine *Geraden* erhalten werden; die gestrichelte Kurve ist eine gemessene Kurve, welche alle irdischen Korrekturen enthält, die punktierte Kurve ist die unter der Annahme von 4850° K für die Farbtemperatur der Sonne korrigierte Kurve. Es verbleibt eine erhebliche Krümmung, anzeigend, daß die verwendete Korrektur noch unrichtig ist.

¹⁾ Siehe bei A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, Berlin 1938. —

²⁾ G. F. W. Mulders, ZS. f. Astrophys. **11**, 132, 1935.

Daher wurden zu der gemessenen gestrichelten Kurve zunächst *versuchsweise* verschiedene hypothetische Ozonschichtdicken angenommen, denen die Neigungen der in Fig. 12 eingezeichneten Geraden 1 bis 5 entsprechen. Nun gehört offenbar zu jeder dieser hypothetischen „Ozongeraden“ eine andere extraterrestrische Energieverteilung der Sonne, von denen *eine* der Wirklichkeit nahe kommen wird. Es wurde die zu der Geraden 3 gehörige Energieverteilung als plausibel angenommen. Die Sonnenintensität fällt in diesem Falle mit abnehmender Wellenlänge stetig, allmählich rascher fallend nach kürzeren Wellenlängen hin. Wie aus der weiter unten im einzelnen beschriebenen Auswertung hervorgeht, bezieht sich dies alles auf das Kontinuum zwischen den Fraunhofer-Linien¹⁾.

Die an dem Stufen-Auswertungsschema anzubringende Korrektur entspricht der Differenz zwischen der ausgezogenen Geraden 3 und der unkorrigierten gestrichelten Kurve. So steht nunmehr endgültig fest, daß alle gemessenen Intensitätsabfälle in dem verwendeten Koordinatensystem sich als gerade Linien ergeben müssen.

d) *Das endgültige Stufen-Auswertungsschema.* Nachdem nun sämtliche für eine Ozonmessung in der Atmosphäre notwendigen Korrekturen ermittelt sind, kann das endgültige Stufen-Auswertungsschema zur Bestimmung von Ozonschichtdicken konstruiert werden.

Fig. 13 zeigt das Zustandekommen der Stufenkurven aus den einzelnen Korrekturen. Es bezeichnen: I bis V die negativen logarithmischen Transparenzen der Stufen I bis V des Stufenfilters, wie sie aus der auf jeder Registrierplatte befindlichen Aufnahme der Wolframbandlampe (ohne Gipsschirm) erhalten werden. Bei der Stufe I ist die Gesamtkorrektur ΣK aufgeteilt in ihre Bestandteile. λK ist die selektive Korrektur, die ebenfalls aus der Aufnahme der Wolframbandlampe bestimmt wird. SK ist die Korrektur für die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsvermögens des Gipsschirmss. RK ist die Korrektur für die selektive Extinktion der Atmosphäre durch Rayleigh-Streuung²⁾. TK ist die Korrektur für die spektrale Energieverteilung der extraterrestrischen Sonnenstrahlung. ZK ist schließlich die Zeitkorrektur für die Belichtungszeit; sie ist anzubringen, weil

¹⁾ Es sei hervorgehoben, daß eine Ungenauigkeit der verwendeten extraterrestrischen spektralen Energieverteilung der Sonne in die gemessenen Ozonschichtdicken nur als konstanter additiver Fehler eingehen kann; die Differenzbildungen zur Ermittlung der Ozon-Konzentrationen kann er nur in zweiter Ordnung beeinflussen. Auf das extraterrestrische Sonnenspektrum unterhalb 3300 Å soll später in einer besonderen Arbeit eingegangen werden. — ²⁾ Das Stufenschema ist zugehörig einem Spektrum aus 12,1 km Höhe (siehe unten), deshalb ist diese Korrektur schon verhältnismäßig klein.

die Aufnahme der Wolframbandlampe mit etwas kürzerer Belichtungszeit als die Sonnenspektren gemacht wurde. Die algebraische Summe aller Einzelkorrekturen ergibt wegen des logarithmischen Maßstabes auf einfache Weise die Gesamtkorrektur ΣK .

Das Stufen-Auswertungsschema ist nunmehr vorbereitet, um die „Absorptionskoeffizienten“ gleicher „Schwärzung“, entsprechend den früheren „Wellenlängen gleicher Schwärzung“ in jeder Stufe aufzunehmen.

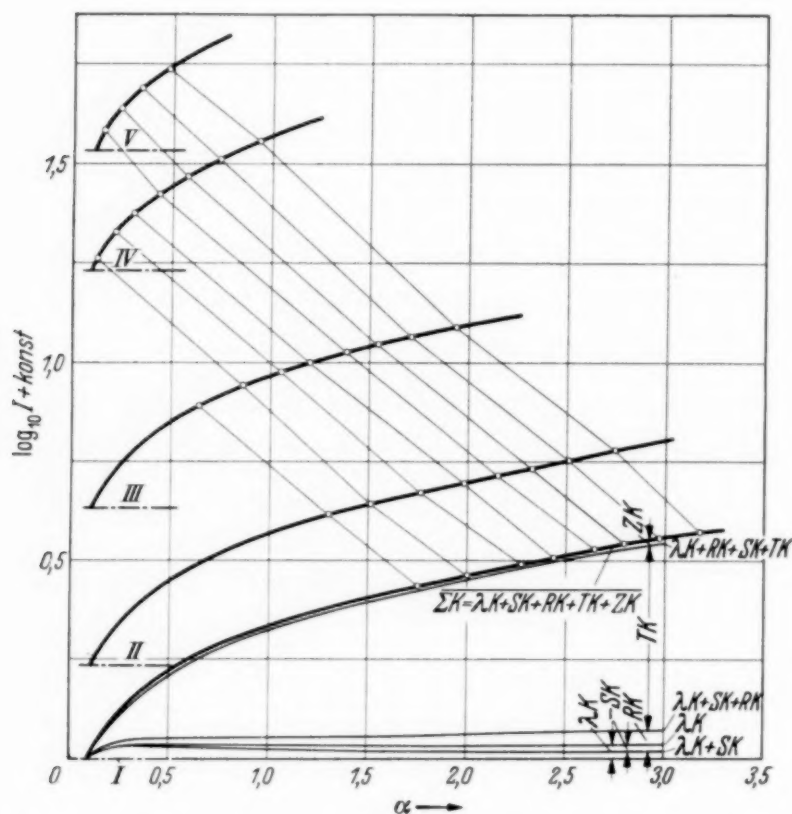


Fig. 13. Endgültiges Stufen-Auswertungsschema mit Meßpunkten des Spektrums Nr. 9 vom ersten Aufstieg.

e) *Die Ozonbestimmung.* Fig. 14 zeigt die Photometerregistrierung einer Aufnahme des Sonnenspektrums aus 12,1 km Höhe in natürlicher Größe. Das Anschmiegen des Kontinuums gelingt nach einiger Übung mühelos. Die acht Stufen gleicher Schwärzung und die Schnittpunkte mit den Kurven I bis V sind eingezeichnet; die von den zahlreichen Fraunhofer-Linien absorbierten Flächen sind durch Schwärzung hervorgehoben¹⁾.

¹⁾ Gelegentlich gelangt die Photometerkurve etwas über das angeschmiegte Kontinuum. Dies ist meist durch die Tatsache bedingt, daß der Ozonabsorptionskoeffizient nicht genau der Formel von Läubli folgt, sondern infolge der Huggins-Banden eine gewisse Welligkeit aufweist. Auch die tief unter der angeschmiegten Kurve liegenden Stellen der Registrierkurve entsprechen gewöhnlich einem Maximum der Ozonabsorption.

Zunächst werden die Abstände aller Schnittpunkte von der (markierten) Fraunhofer-Linie 3360 Å in Millimeter mit dem Maßstab gemessen. Mit diesen Abständen wird in die Dispersionskurve eingegangen, welche nicht erst Wellenlängen, sondern gleich Ozon-Absorptionskoeffizienten α abzulesen gestattet. Diese „Absorptionskoeffizienten gleicher Schwärzung“ werden in das für diese Aufnahme vorbereitete Stufenschema der Fig. 13 eingetragen. Entsprechend den acht verwendeten Linien gleicher Schwärzung werden acht

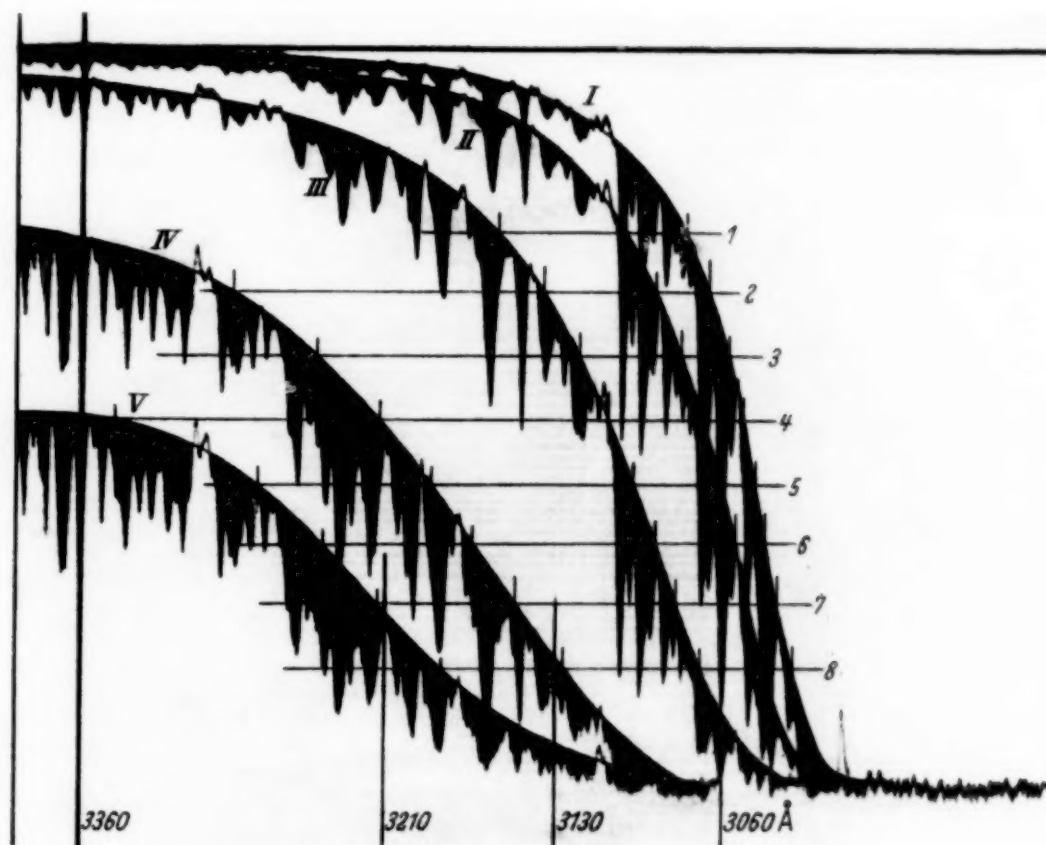


Fig. 14. Photometerkurven des Sonnenspektrums Nr. 9 vom ersten Aufstieg in natürlicher Größe.

Intensitätsabfälle für das kontinuierliche Sonnenspektrum erhalten. Zur Bildung einer mittleren Neigung werden die zu je einem Intensitätsabfall gehörenden Punkte, wie oben schon beschrieben, so auf Pauspapier durchgezeichnet, daß alle Punkte möglichst zu einer Geraden beitragen. Die Fig. 17 zeigt bei Nr. 9 die so erhaltenen Punkte und die hindurchgelegte Gerade (dicke Linie). Für die Einheit auf der Abszisse fällt die Gerade um $\Delta \log_{10} J = 0,410$. Die vom Sonnenlicht durchlaufene Ozonschichtdicke beträgt demnach 0,410 cm O_3 von $6^\circ C$ und 760 mm Hg. Nun ist noch auf senkrechte Schichtdicke umzurechnen, da ja das Sonnenlicht die Ozonschicht schräg durchstrahlt hat. Hierbei ist die Erdkrümmung

zu berücksichtigen, da die Hauptmenge des Ozons wegen ihres Schichtcharakters meist wesentlich höher liegt als der Apparat. Die Höhe des Scherpunktes der Ozonschicht (ungefähr bekannt aus früheren Messungen) sei h ; die Sonne wird dort nicht unter dem Zenitwinkel Z am Orte der Messung, sondern unter dem etwas kleineren Zenitwinkel Z' erscheinen:

$$\sin Z' = \frac{R}{R + h} \sin Z.$$

Die gemessene schräge Schichtdicke ist mit $\cos Z'$ zu multiplizieren. Diese Korrektur für die Erdkrümmung ist gering, so daß eine Ungenauigkeit der verwendeten Höhe h (ausgedehnte vertikale Verteilung des Ozons!) keinen schädlichen Einfluß besitzt. In dem vorgebrachten Beispiel war $\cos Z = 0,449$, so daß die senkrecht über dem in 12,1 km Höhe befindlichen Apparat lagernde reduzierte Schichtdicke 0,184 cm O_3 betrug.

6. Die Durchführung der Ballonaufstiege.

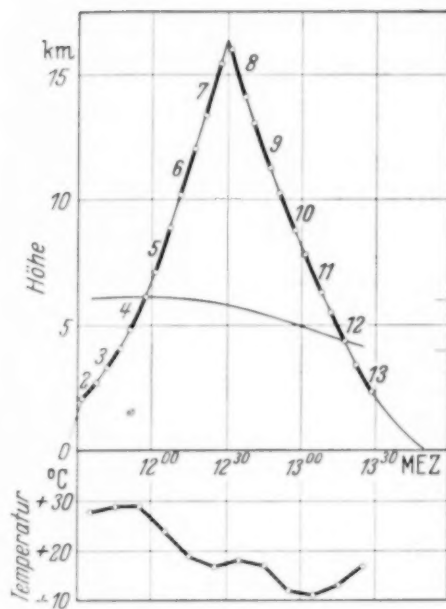
Mit der beschriebenen Apparatur wurden zwei Ballonaufstiege durchgeführt. Der erste, am 30. Oktober 1937, erreichte 16,4 km Höhe, der zweite, am 11. Dezember 1937, 14,3 km Höhe.

Kurz vor jedem Start wurde das Spektrum der Wolframbandlampe aufgenommen. Ein Hauptschalter für die elektrische Anlage war außerhalb der Gondel angebracht, so daß erst kurz vor dem Moment des Abhebens vom Boden der Transport und die Belichtung der photographischen Platten einsetzen konnte. Mit einem Fernrohr wurde der Flug des Apparates verfolgt, um die geographischen Koordinaten der Flugbahn zu ermitteln. Dies war notwendig, da der Zenitwinkel der Sonne am jeweiligen Ort des Apparates in die Ozonbestimmung eingeht.

7. Die Registrierungen der Ballonaufstiege.

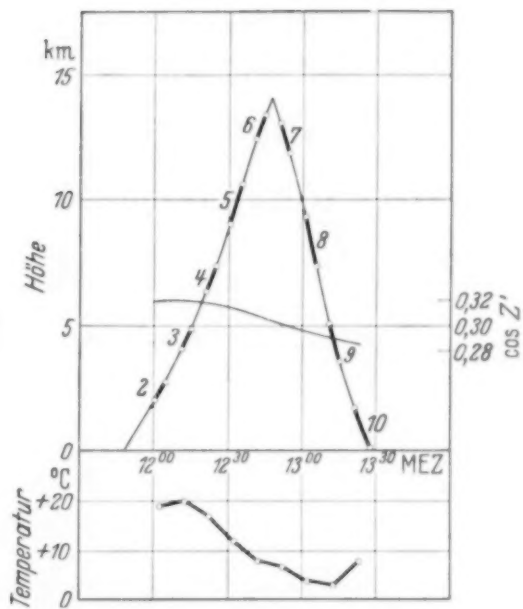
Fig. 15 gibt die „Aufstiegskurven“, d. h. die aus den Luftdruckregistrierungen nach einer mittleren barometrischen Höhenformel berechneten Flughöhen in Funktion der MEZ. Zu den Zeiten, während deren eine Belichtung des Sonnenspektrums stattfand, sind die Aufstiegskurven fett ausgezogen. Gleichzeitig sind die $\cos Z'$ -Werte eingetragen, die hinsichtlich Erdkrümmung und horizontaler Flugbahn schon korrigierten Werte des Zenitwinkels der Sonne. Ganz unten ist der zeitliche Verlauf der Apparattemperatur dargestellt.

Fig. 16 zeigt die Spektralregistrierplatte des ersten Aufstieges in natürl. Größe. Das Spektrum Nr. 1 ist die Aufnahme der Wolframbandlampe.



30. Oktober 1937.

Fig. 15.
„Aufstiegskurven“.



11. Dezember 1937.

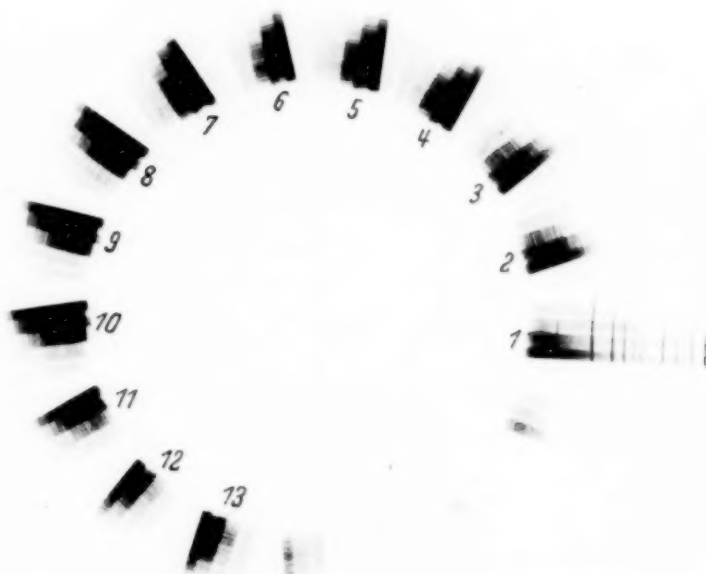


Fig. 16. Die Registrierplatte mit den Sonnenspektren des ersten Aufstiegs
in natürlicher Größe.

Die Nummern an den Sonnenspektren entsprechen den Nummern an den fett ausgezogenen Stücken der ersten Aufstiegskurve in Fig. 15.

8. Die Ergebnisse der Ballonaufstiege.

In Fig. 17 sind sämtliche beim ersten Aufstiege erhaltenen korrigierten Intensitätsabfälle dargestellt. Die Geraden entsprechen der mittleren

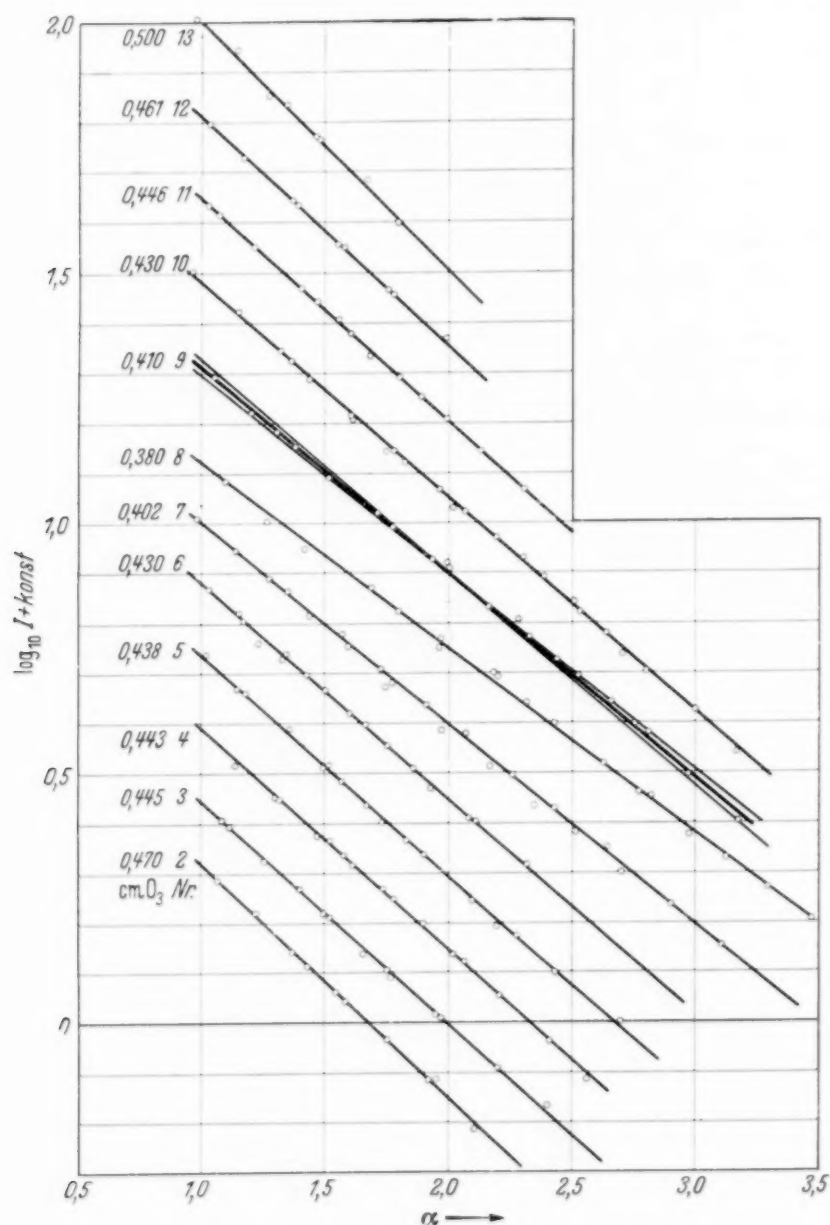


Fig. 17. Die „Ozongeraden“ des ersten Aufstiegs.

Steilheit der Punktreihen. Ihr negativer Richtungsfaktor, entsprechend der schräg durchstrahlten Ozonschichtdicke sowie die Nummer des zugehörigen Spektrums ist beige geschrieben.

Die Meßgenauigkeit der Einzelmessung mag aus den beiden etwas gegen die (als richtigste angenommene) eingezeichnete dicke Gerade des Spektrums Nr. 9 (Fig. 17) geneigten dünnen Linien hervorgehen. Sie entsprechen 0,425 cm bzw. 0,395 cm statt 0,410 cm Ozon, weichen also um $\pm 4\%$ ab. Es ist deutlich zu ersehen, daß derart schlecht passende Geraden nicht

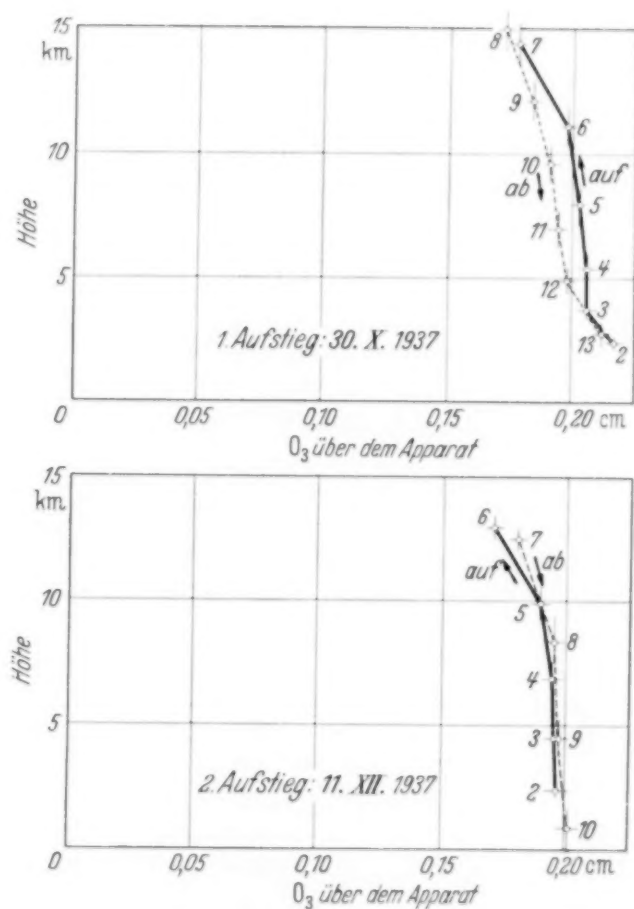


Fig. 18. Ozonschichtdicken über dem Apparat in Funktion der Höhe in der Atmosphäre.

hindurchgelegt werden könnten, ohne daß der Fehler sofort auffiele. Der größtmögliche Fehler für die Ozonschichtdicke wird daher zu etwa $\pm 1,5\%$ abgeschätzt.

Bei dem zweiten Aufstieg wurde die Belichtungszeit von 6 auf 1 min verkürzt (zwecks Verkleinerung des von dem Apparat während der Belichtung durchflogenen Höhenintervalls), außerdem stand die Sonne schon wesentlich niedriger; so konnte nur bis $\alpha = 1,5$ ($\lambda \approx 3100 \text{ \AA}$) ausgewertet werden. Dies brachte eine verminderte Meßgenauigkeit mit sich, denn je geringer die Absorption des zu messenden Ozons, desto stärker können sich andere selektive Einflüsse störend bemerkbar machen. Immerhin lagen auch die

Punkte dieses Aufstieges so gut auf den „Ozongeraden“, daß der Fehler der Einzelmessung hier nicht höher als $\pm 2\%$ eingeschätzt wurde.

Die Fig. 18 bis 22 stellen die erhaltenen Meßergebnisse und die hieraus berechneten vertikalen Ozonverteilungen in Kurvenform dar.

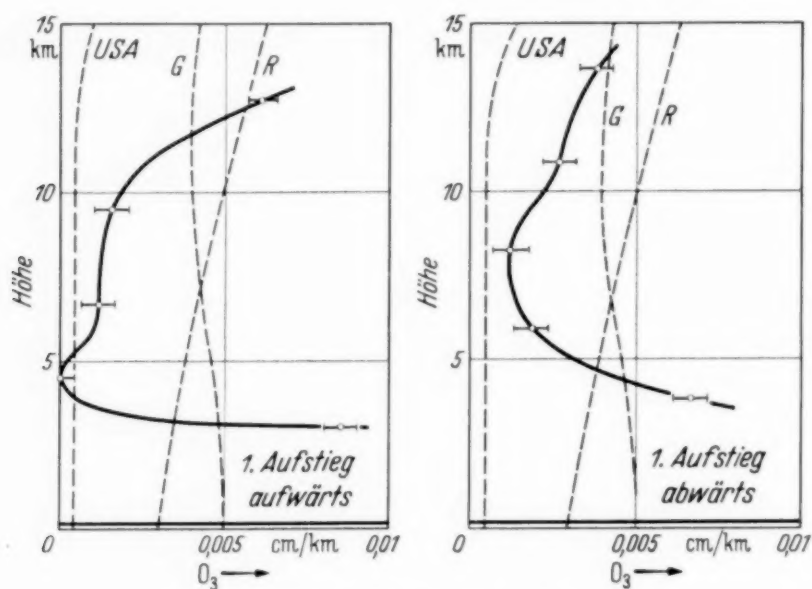


Fig. 19. Ozon in cm/km am 30. Oktober 1937.

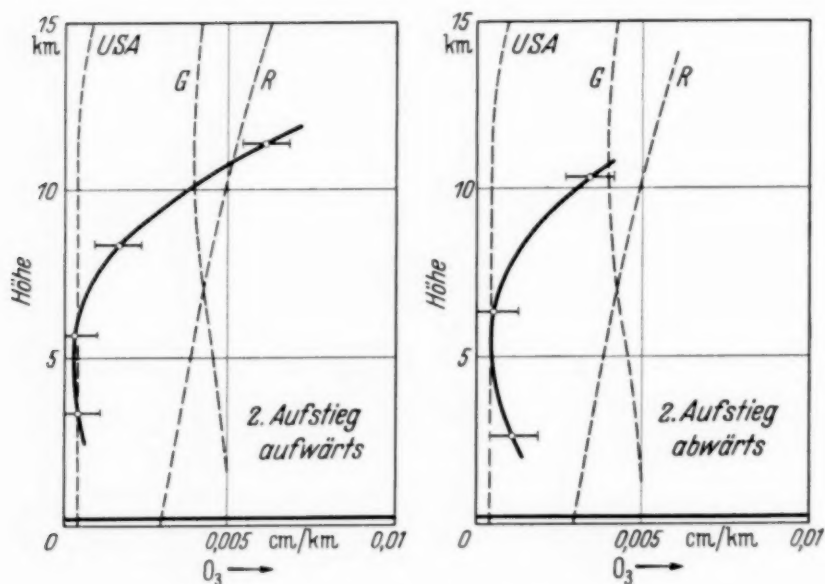


Fig. 20. Ozon in cm/km am 11. Dezember 1937.

Fig. 18 gibt die direkt gemessenen Werte der über dem Apparat in den verschiedenen Höhen liegenden Ozonschicht in cm. Die waagerechten Striche an den Meßpunkten bezeichnen den größtmöglichen Fehler der

Einzelmessung, während die senkrechten Striche das während der Belichtung des jeweiligen Spektrums durchflogene Höhenintervall angeben.

Die Fig. 19 und 20 enthalten die Ozonkonzentrationen in cm/km , wie sie sich aus der Abnahme der über dem Apparat liegenden Schicht-

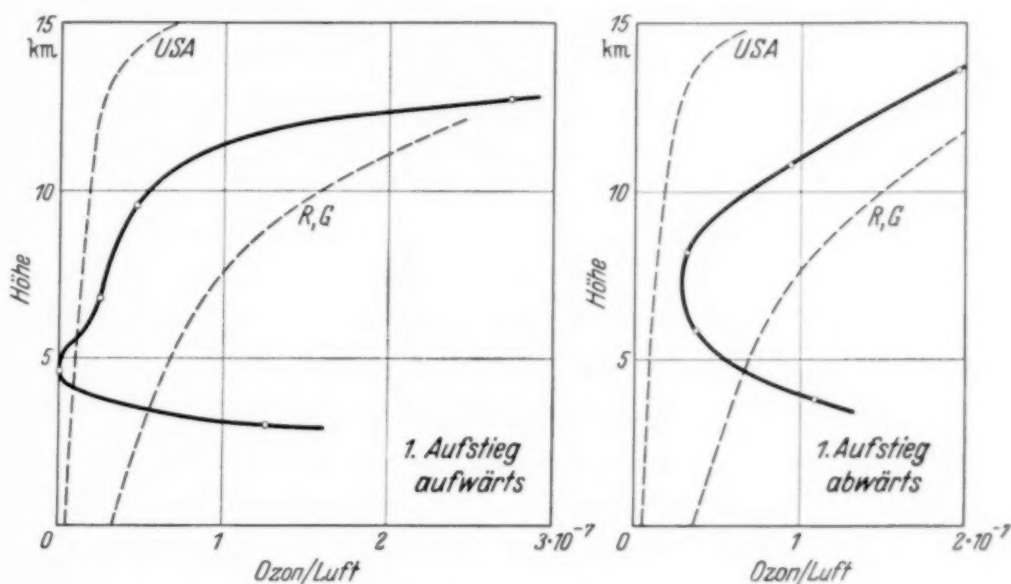


Fig. 21. Konzentrationen Ozon/Luft am 30. Oktober 1937.

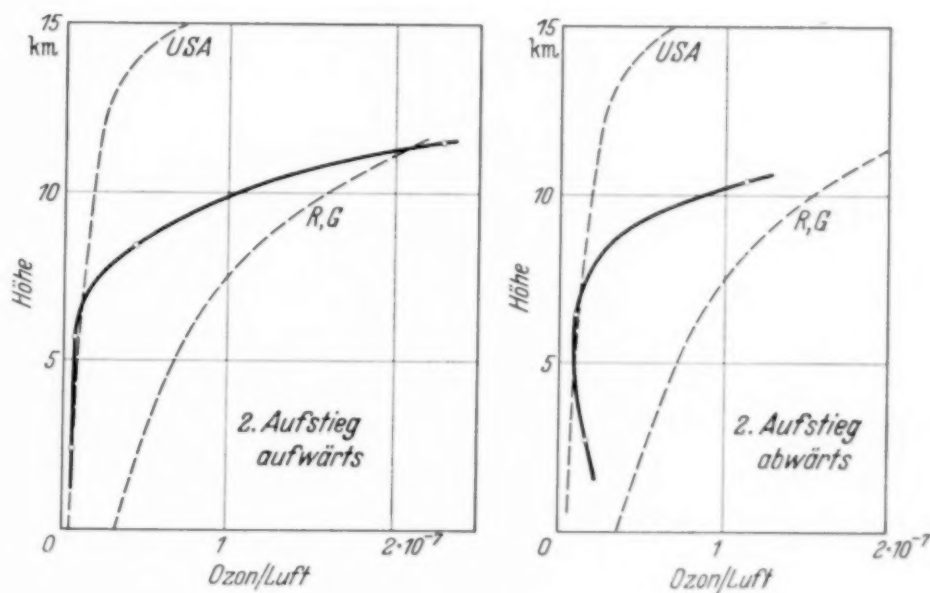


Fig. 22. Konzentrationen Ozon/Luft am 11. Dezember 1937.

dicken mit der Höhe ergeben (Differenzbildung aus den Kurvenzügen in Fig. 18). Die Bedeutung des dicken Striches auf der Abszisse wird weiter unten erläutert werden.

In Fig. 21 und 22 sind ebenfalls vertikale Ozonverteilungen eingetragen, bei denen jedoch nicht Ozon in cm/km, sondern das Volumenverhältnis Ozon/Luft für die verschiedenen Höhen angegeben ist. Die hierfür verwendeten Luftdrucke wurden in allen Höhen auf 0° C unter der Annahme einer mittleren Temperaturverteilung in der Atmosphäre reduziert.

Die überall eingezeichneten gestrichelten Kurven geben die früher gemessenen vertikalen Ozonverteilungen wieder; *U.S.A* nach den amerikanischen benannten Aufstiegen, *G* nach Götz, Meetham und Dobson aus dem Umkehrereffekt, *R* extrapolierte Werte der früheren Stuttgarter Aufstiege.

9. Diskussion der Ergebnisse.

Allen gemessenen vertikalen Ozonverteilungen ist bei beiden Aufstiegen gemeinsam ein *Minimum* in Höhen zwischen 4 und 10 km¹⁾. Eine leichte Andeutung eines solchen Minimums zeigt schon die überall eingezeichnete Kurve *G*.

Ein wesentliches Merkmal der Ergebnisse ist ferner die außerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichung der vier Verteilungskurven voneinander.

Die Verhältnisse Ozon/Luft in den Fig. 21 und 22 zeigen das Minimum weniger ausgeprägt oder gar nicht.

Die Abweichungen zwischen Auf- und Abstieg bei ein- und demselben Fluge werden darauf zurückgeführt, daß Aufstieg und Abstieg im Mittel etwa 30 bis 40 km in horizontaler Richtung auseinander liegen. Bei diesen Entfernungen ist anzunehmen, daß durch wechselnde Windrichtungen oberhalb des Ballones in den Höhen der eigentlichen Ozonschicht verschieden ozonhaltige Luftmassen vorüber transportiert werden. Es ist immer zu bedenken, daß die Meßmethode zunächst den integralen Weg durch das gesamte atmosphärische Ozon bestimmt. Als weitere Ursache für die Schwankungen ist anzuführen, daß der Ballon dadurch, daß er stets mit den in jeder Höhe vorhandenen Luftströmungen mitschwimmt, beim Abstieg in Luftmassen anderer Herkunft und anderen Ozongehaltes geraten kann.

Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, zu einer Erklärung des aufgefundenen Ozon-*Minimums* in der Troposphäre zu gelangen.

¹⁾ Unter vertikaler Ozonverteilung seien im folgenden, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, stets die in cm/km aufgetragenen Werte verstanden, welche den auf 0° C reduzierten Partialdrucken entsprechen.

Eine kritische Betrachtung des Ozons der unteren Atmosphäre muß immer davon ausgehen, daß rund 70% des atmosphärischen Ozons *schichtartig* in Höhen von 15 bis 35 km *eingelagert* sind. Diese Sonderstellung wird von keinem anderen atmosphärischen Gase geteilt. Es steht wohl ferner außer Zweifel, daß auch das Ozon der Troposphäre seine Herkunft der großen Ozonschicht in der Stratosphäre verdankt. Für eine Quelle in geringen Höhen könnte kein Ozonbildungsprozeß verantwortlich gemacht werden. Indessen ist aus Messungen der prozentualen Zusammensetzung der Atmosphäre bekannt, daß bis in Höhen von 16 km vollständige, darüber teilweise Durchmischung herrscht¹⁾; so liegt es auf der Hand, daß durch die vertikalen Luftströme auch das Ozon aus der Stratosphäre herunter transportiert wird. Eine zweite Ursache für diesen Transport muß darin erblickt werden, daß das Ozon wie jedes andere atmosphärische Gas versuchen wird, die ihm zukommende Exponentialverteilung der barometrischen Höhenformel einzunehmen. Selbst wenn also die Atmosphäre ganz in Ruhe wäre, müßte das Ozon allmählich nach unten gelangen. Allerdings wird diese Diffusion recht langsam vor sich gehen, wie Berechnungen ähnlicher Fälle zeigen²⁾.

Welche Ozonverteilung würde sich nun einerseits als *alleinige* Folge der vertikalen Durchmischung, andererseits als *alleinige* Folge der Diffusion einzustellen suchen? In einer völlig in Ruhe befindlichen Atmosphäre würden die schweren Gase mehr am Boden gestaut liegen, leichte Gase würden in größere Höhen hinaufreichen. Das Verhältnis der leichten zu den schweren Gasen müßte mit der Höhe stetig zunehmen. Auch das Ozon müßte die seinem größeren Molekulargewicht zukommende Exponentialverteilung einnehmen. Tritt nun vertikale Durchmischung hinzu, so wird diese versuchen, überall dieselben Konzentrationen der verschiedenen Gase ineinander herzustellen. Die Zusammensetzung der Atmosphäre wird sich bei vollkommener Durchmischung mit der Höhe nicht ändern. Andererseits muß festgehalten werden, daß diese Durchmischung nicht immer und fortwährend vorhanden sein muß; die Diffusion geht, wie erwähnt, so langsam vor sich, daß es genügt, wenn nur gelegentlich starke Turbulenz auftritt, um die Entmischung zu unterbinden. Ebenso wie auf die anderen Gase wird die Durchmischung auch auf das Ozon wirken. In der unteren Atmosphäre wird sie stets bestrebt sein, das Verhältnis Ozon zu Luft für alle Höhen *konstant* einzustellen. Beiden Fällen gemeinsam ist die Ausbildung eines Ozonstromes von oben nach unten mit dem Endziel einer Exponentialverteilung. Infolge der völligen Durchmischung bis 16 km Höhe sollte

¹⁾ E. Regener, Luftfahrtforsch. S. 361, 1936; F. Paneth, Sc. J. Roy. Coll. of Science **6**, 120, 1936. — ²⁾ P. S. Epstein, Gerl. Beitr. **35**, 153, 1932.

das Ozon längst die Exponentialverteilung der Luft angenommen haben; das Ozon sollte, wie alle anderen Gase der Atmosphäre, am Erdboden gestaut liegen, der Ozondruck müßte mit der Höhe stetig abnehmen.

Dem zum Trotz hält sich das Ozonmaximum zwischen 20 und 30 km Höhe, dem wahrscheinlichen Orte seiner Entstehung. Es müssen also Vorgänge im Spiel sein, welche das abwärts strebende Ozon *vernichten*.

Neben den als geringfügig anzusehenden Zerstörungsursachen infolge spontanen oder *photochemischen*¹⁾ Ozonzerfalls wird als ausschlaggebender Prozeß die chemische Ozonzersetzung in Betracht kommen. Bei dem überaus heftigen Reaktionsbedürfnis des Ozons mit allen oxydablen Stoffen ist ein rascher Zerfall des Ozonmoleküls in Dunstschichten und am Erdboden zu erwarten.

Das Ozonvorkommen der unteren Atmosphäre wird hiernach bewirkt durch vertikale Strömungen und Abwärtsdiffusion, der Endzustand der Exponentialverteilung wird durch chemische Ozonzersetzung verhindert. Der tatsächlich sich jeweils ausbildende Zwischenzustand wird sich ganz wesentlich nach dem mit der Wetterlage eng zusammenhängenden Durchmischungsgrad richten.

Bei geringer vertikaler Durchmischung wird nur ein schwacher Ozonstrom von oben nach unten auftreten. Alles in den unteren Schichten und am Erdboden ankommende Ozon wird sich rasch zersetzen können. Die ganze Troposphäre wird ozonarm sein, auch für die Ausbildung eines Minimums ist keine Ursache gegeben. Dies scheint bei den amerikanischen Flügen der Fall gewesen zu sein.

Bei stärker werdender Durchmischung wird das Bestreben nach Ausbildung der Exponentialverteilung in verstärktem Ozontransport zum Ausdruck kommen. Schließlich wird in die untersten Schichten herunter mehr Ozon in die Zeiteinheit transportiert werden, als sich chemisch zersetzen kann. Die Exponentialverteilung beginnt sich in Form einer Stauung am Erdboden aufzubauen. So erklärt sich wohl das aufgefundene Minimum in der Troposphäre.

An Tagen mit sehr starker Durchmischung wird viel Ozon in der ganzen unteren Atmosphäre angereichert werden. Es mag sein, daß dann das Minimum durch immer neue Zufuhr allmählich aufgefüllt wird.

Von horizontaler Advektion werden gegebenenfalls die vertikalen Ozonverteilungen stark beeinflusst. Durch die horizontalen Strömungen

¹⁾ O. R. Wulf u. L. S. Deming, Terr. Magn. **41**, 299, 375, 1936; **42**, 235, 1937.

können schichtweise ozonreiche und ozonarme Luftmassen herangeführt werden, je nachdem sie aus Gebieten mit starker oder schwacher Durchmischung stammen. Hiermit muß der überaus hohe Ozongehalt unterhalb 4 km beim ersten Aufstieg erklärt werden (Föhnlage). Auch die von K. O. Kiepenheuer¹⁾ vermuteten „Ozonwolken bzw. Ozonlöcher“ deuten auf solche Vorgänge.

Eine Stütze für diese Erklärungen bilden die Messungen des bodennahen Ozons [Götz, Schein und Stoll²⁾] mit spektrographischen Methoden. Ein Mittelwert von 0,002 cm/km ist verbürgt; es verdient aber in diesem Zusammenhang besonders hervorgehoben zu werden, daß diese Messungen an verschiedenen Tagen gelegentlich so stark voneinander abweichen, daß sich alle Werte zwischen 0 und 0,01 cm/km ergeben können. Der dicke Strich über den Abszissen in Fig. 19 und 20 entspricht diesem Wertebereich für das bodennahe Ozon. Nach Obigem ohne weiteres erklärbar ist die Beobachtung (l. c.), daß vor einem Gewitter besonders hohe Ozongehalte am Erdboden auftreten. Es ist bekannt, daß vor einem Gewitter die vertikalen Luftströmungen bis in große Höhen hinaufreichen.

Das aufgefundene Ozonminimum in der Troposphäre kann durch Bodenmessungen auf hohen Bergen natürlich nicht nachgewiesen werden, da es ja seine Entstehung dem Aufliegen des Ozons auf dem Boden verdankt: im Gegenteil wird im Hochgebirge wegen der Reinheit der Luft im allgemeinen mehr Ozon anzutreffen sein. Auch dies zeigen die zitierten Bodenmessungen deutlich.

Die Gesamtdicke des atmosphärischen Ozons betrug beim ersten Aufstieg etwa 0,24 cm gegen gegenüber 0,20 cm beim zweiten Aufstieg. Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen gesamter Ozonschichtdicke und dem troposphärischen Ozongehalt läßt sich auf dem Boden der photochemischen Theorie nach Wulf und Deming³⁾ verstehen. Hoher Ozongehalt der Troposphäre bedeutet wegen des starken vertikalen Ozonstromes eine Verminderung des Ozongehaltes der Stratosphäre; das photochemische Gleichgewicht in den Höhen der Ozonbildung (20 bis 40 km) wird zugunsten der Ozon Neubildung gestört werden. Starke Durchmischung verursacht deshalb erhöhte Schichtdicke, denn nach den zitierten Berechnungen stellt sich das photochemische Gleichgewicht in Höhen von 30 km größenordnungsmäßig innerhalb von Stunden ein. Auch die Umkehreffektmessungen⁴⁾

¹⁾ K. O. Kiepenheuer, ZS. f. Astrophys. **14**, 348, 1937. — ²⁾ F. W. P. Götz, M. Schein u. B. Stoll, l. c. — ³⁾ O. R. Wulf u. L. S. Deming, Terr. Magn. **41**, 299, 375, 1936; **42**, 235, 1937. — ⁴⁾ F. W. P. Götz, A. R. Meetham u. G. M. B. Dobson, l. c.; A. R. Meetham u. G. M. B. Dobson, l. c.

zeigen einen solchen Zusammenhang zwischen Gesamtozon und vertikaler Verteilung.

Die Betrachtung der Folgen verschieden starker Durchmischung bei gleichzeitiger chemischer Ozonzersetzung hat also zu einer Erklärung der Tatsache geführt, daß in der Troposphäre gelegentlich ausgeprägte Minima gefunden werden (1. Aufstieg), gelegentlich kaum ausgeprägte Minima mit wenig Ozon (2. Aufstieg), gelegentlich so gut wie gar kein Ozon bis bis 16 km (USA.); auch hohe Ozongehalte der Troposphäre mit schwach ausgeprägtem Minimum sind denkbar (Umkehreffekt). Das bodennahe Ozon kann demnach als ein empfindlicher Anzeiger für den jeweiligen Durchmischungszustand der Troposphäre angesehen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart durchgeführt. Für die Bereitstellung der Mittel, welche größtenteils der Helmholtz-Gesellschaft entstammen, sowie für manche anregende Diskussion danke ich Herrn Prof. E. Regener. Herrn Prof. R. Glocker bin ich für sein förderndes Interesse und für wertvolle Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Auch Herrn Dr. F. W. P. Götz, Arosa, bin ich für freundliche Hinweise dankbar.

Die Röntgenlinien der *M*-Reihe von 48 Cadmium bis 58 Cer.

Von **H. Kiessig** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1938.)

Es werden die Linien der *M*-Reihe von 48 Cd bis 58 Ce mit Ausnahme von 53 J, 54 X und 55 Cs mit einem Plangitterspektrometer untersucht und in das Moseley-Diagramm eingeordnet. Zwei neue Moseley-Geraden werden gefunden, denen die Übergänge $M_{IV} O_{II}$ und $M_V O_{III}$ zugeschrieben werden. Bei 57 La wird das $M\alpha\beta$ -Dublett gefunden, obwohl nach dem Siegbahnschen Niveauschema das N_{VIVII} -Niveau noch nicht besetzt ist. Aus den *M*-Linien werden neue Energieniveauwerte berechnet. Die Halbwertsbreiten der $M\zeta$ -Linien sind jetzt von 38 Sr bis 58 Ce gemessen; es zeigt sich dabei ein deutlicher Zusammenhang mit dem periodischen System der Elemente.

Die *M*-Reihe der Röntgenlinien ist vom Element 92 Uran abwärts bis 56 Barium mit Kristallgitter untersucht worden. Die *M*-Linien der leichteren Elemente sind mittels Strichgitter von 35 Brom bis 47 Silber von Siegbahn und Magnusson¹⁾ und von 41 Niob bis 47 Silber vom Verfasser²⁾ untersucht worden, nachdem die ersten Messungen in diesem Gebiet hauptsächlich von Prins und Takens³⁾ gemacht worden waren. Von 48 Cadmium bis 58 Cer lagen bis jetzt nur vereinzelte *M*-Linienmessungen von Prins⁴⁾, von Siegbahn und Magnusson und von Lindberg⁵⁾ vor. Die hier noch bestehende Lücke zu schließen, ist notwendig, um das Moseley-Diagramm der *M*-Reihe zu vervollständigen, zumal hier einige Moseley-Geraden endigen und zwei neue für die $M\alpha$ - und $M\beta$ -Linien beginnen. Außerdem sollte die in meiner früheren Arbeit von 41 Nb bis 47 Ag gemessene Kurve der Halbwertsbreiten der $M\zeta$ -Linien fortgeführt werden.

Überblick über die beobachteten M-Linien.

Die Aufnahmen für die vorliegende Untersuchung sind mit dem gleichen Plangitterspektrometer gemacht worden, wie die Aufnahmen der früheren *M*-Linienarbeit. In Fig. 1 ist als Beispiel das Spektrum von 50 Sn wieder-

¹⁾ M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **88**, 559, 1934. — ²⁾ H. Kiessig, ebenda **95**, 555, 1935. — ³⁾ J. A. Prins, ebenda **75**, 741, 1932 und J. A. Prins u. A. J. Takens, ebenda **77**, 795, 1932. — ⁴⁾ l. c. und J. A. Prins, ebenda **81**, 507, 1933. — ⁵⁾ E. Lindberg, Tabelle 111 d in M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 2. Aufl.; E. Lindberg, The *M*- and *N*-Series, Nachr. Wiss. Ges. Upsala **4**, 1, 1931.

gegeben. Am stärksten ist die $M\zeta$ -Linie. Schwächer, dabei aber sehr deutlich, sind die MM -Linien $M_{II} M_{IV}$ und $M_{III} M_V$ ausgebildet. Ziemlich kräftig ist das Dublett $M_{II} N_{IV}$ und $M_{III} N_V = M\gamma$; viel schwächer dagegen ist das Dublett $M_{II} N_I$ und $M_{III} N_I$. Hier bei Zinn ist das neu gefundene

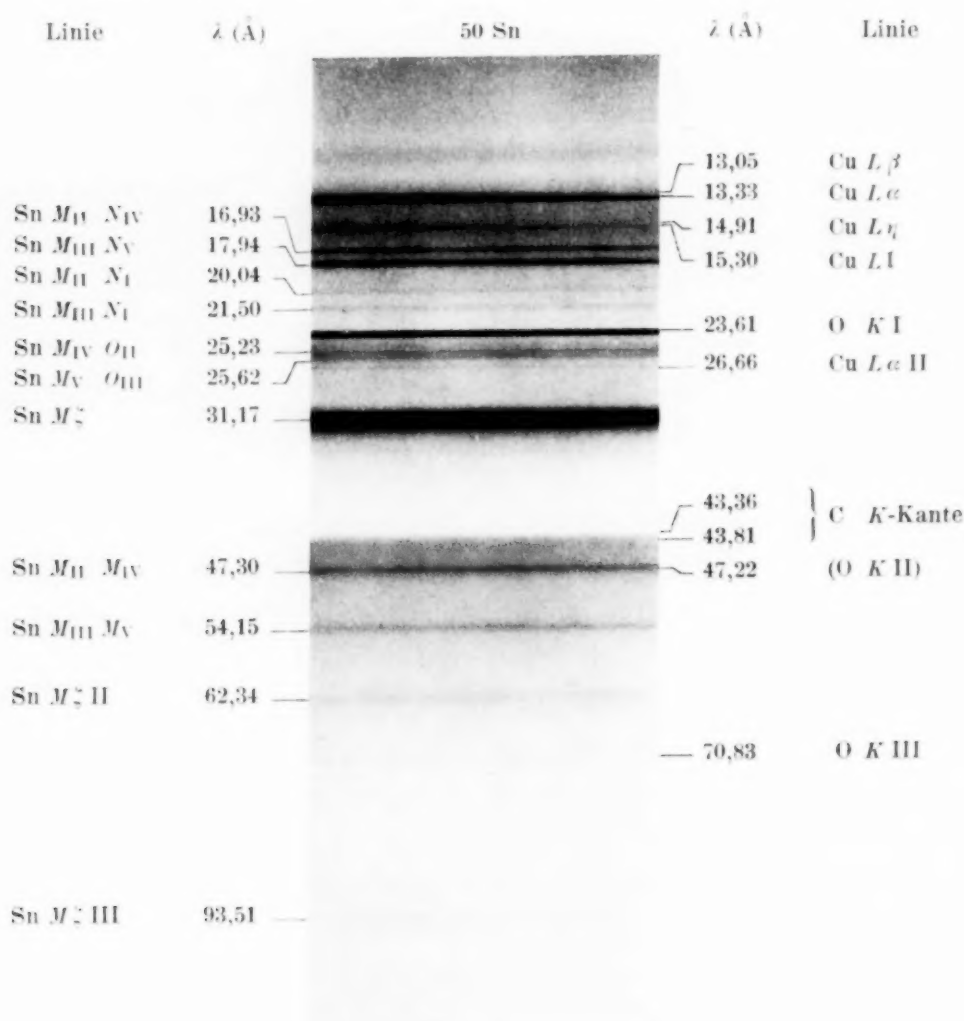


Fig. 1. Aufnahme des Zinnspektrums (3fach linear vergr.).

Dublett $M_{IV} O_{II}$ und $M_V O_{III}$ sehr deutlich zu erkennen. Neben den Zinnlinien erscheinen die Linien der L -Serie von Kupfer, das jeweils als Unterlage für das Antikathodenmaterial diente. Als Verunreinigungslinie ist immer die Sauerstofflinie vorhanden. Deutlich ist die Kohlenstoff- K -Kante ausgeprägt. Bei allen hier vermessenen Aufnahmen erscheint die Kohlenstoffkante doppelt; hierfür sind die Wellenlängen 43,36 und 43,81 Å als Mittel gemessen worden.

Das Moseley-Diagramm in Fig. 2 enthält alle hier sicher vermessenen M -Linien. Zum Überblick ist das Diagramm nach leichten Elementen

bis 44 Ru fortgeführt; hier sind die früheren *M*-Linienmessungen von Siegbahn und Magnusson und von mir angetragen. Für die Elemente 56 Ba bis 60 Nd sind die Kristallgittermessungen von Lindberg eingezeichnet,

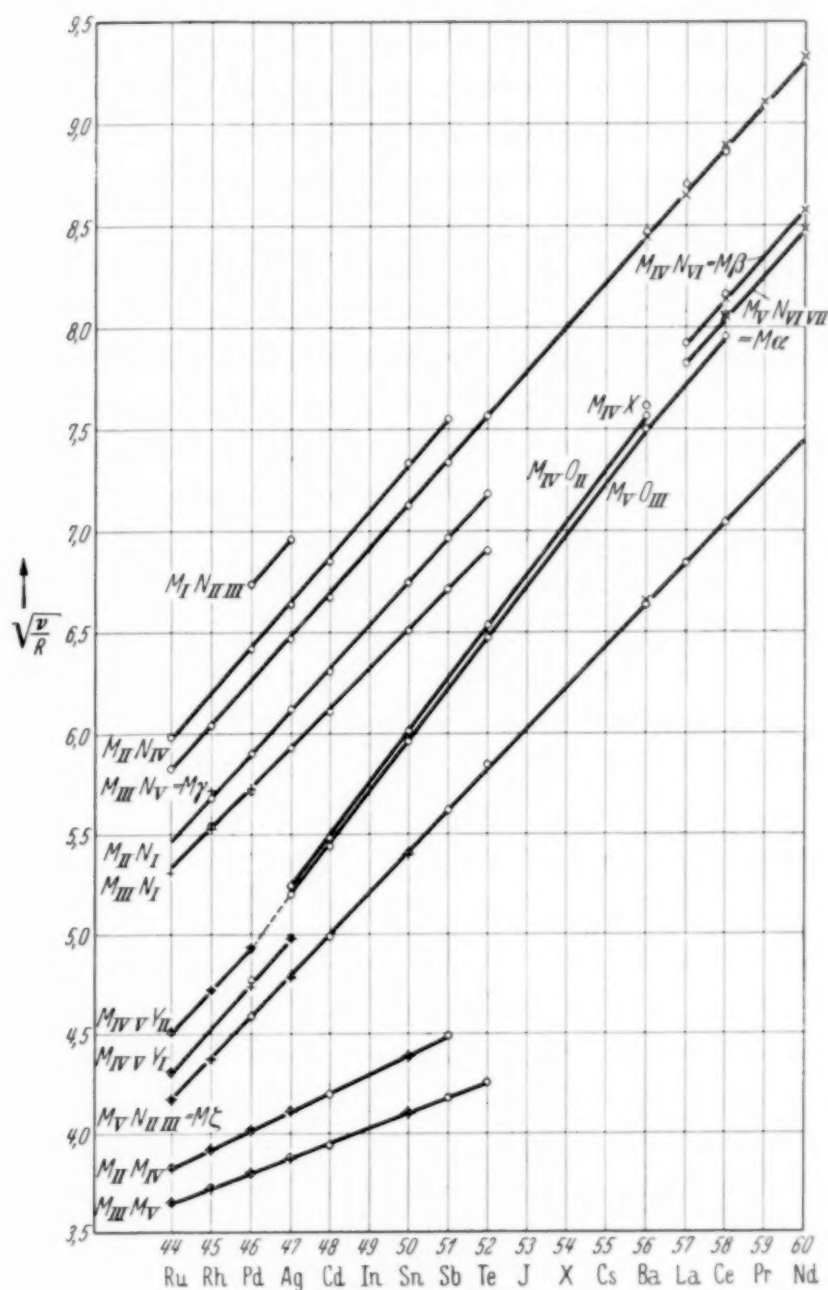


Fig. 2. Moseley-Diagramm für die *M*-Reihe der Elemente 44 Ru bis 60 Nd.

+ Siegbahn und Magnusson, \times Lindberg, \circ Verfasser.

um den Anschluß zu den schweren Elementen zu geben. Man erkennt, daß die neuen Messungen von 48 Cd bis 58 Ce die Verbindung zwischen den bisher bekannten Strichgittermessungen und den Kristallgittermessungen herstellen.

Die Moseley-Gerade der intensivsten Linie, $M\zeta$, geht durch das ganze hier abgebildete Diagramm. $M\zeta$ ist nach niederen Atomnummern bis 35 Br vermessen worden; bei 59 Pr, 60 Nd und 62 Sm wurde die $M\zeta$ -Linie bis jetzt noch nicht beobachtet, aber es besteht kein Zweifel, daß diese Linien vorhanden sind, denn bei den höheren Atomnummern ist $M\zeta$ wieder bei jedem Element vermessen worden. Auch geht die Moseley-Gerade für $M\gamma = M_{III}N_V$ durch das ganze Diagramm der Fig. 2. $M\gamma$ ist von 30 Nb an bis zu den hochatomigen Elementen beobachtet worden. Die Moseley-Gerade $M_{II}N_{IV}$, die auch bei 30 Nb beginnt, hört dagegen bei 51 Sb auf. Die Linien $M_{III}N_I$ und $M_{II}N_I$ sind von 35 Br bis 52 Te festgestellt. Von den Übergängen innerhalb der M -Schale ist $M_{II}M_{IV}$ von 35 Br bis 51 Sb und $M_{III}M_V$ von 35 Br bis 52 Te beobachtet worden. Zwei Linien bei 58 Ce, die gut als Fortsetzung der M - M -Linien angesehen werden können, sind nicht genügend gesichert. Von 35 Br bis 46 Pd ist die Linie $M_{IV}V Y_I$ und bis 47 Ag die Linie $M_{IV}V Y_{II}$ vorhanden. Y_I und Y_{II} sind unbestimmte äußere Niveaus. Von 47 Ag bis 56 Ba bzw. 58 Ce laufen zwei Moseley-Geraden, denen auf Grund der errechneten Niveauwerte die Deutung $M_{IV}O_{II}$ und M_VO_{III} gegeben wird. Die Ag-Punkte dieser beiden Moseley-Geraden waren in meiner früheren Arbeit zu $M_{IV}V Y_{II}$ gehörend gedeutet worden, hatten sich jedoch jener Moseley-Geraden nur schlecht eingefügt. Die M_VO_{III} -Gerade findet nach unten eine direkte Fortsetzung in dem Vr/R -Punkt der $M_{IV}V Y_{II}$ -Geraden bei 46 Pd. Man wird deshalb diese Moseley-Geraden als zusammengehörend ansehen können und kann somit Y_{II} als $O_{II III}$ -Niveau ansprechen. Ich habe jedoch hier im Diagramm die alte Bezeichnung beibehalten.

Bei 57 La tritt zum erstenmal das $M\alpha\beta$ -Dublett auf. Man hatte es hier noch nicht erwartet, da nach dem Siegbahnschen Niveauschema erst bei 58 Ce das Niveau $N_{VI VII}$ mit Elektronen besetzt ist. Nach einem neuen Niveauschema von Flügge und Krebs¹⁾, das nach einer Regel von Madelung²⁾, die experimentell noch nicht bewiesen ist, aufgestellt worden ist (siehe Tabelle 1), ist das $N_{VI VII}$ -Niveau von 57 La ab besetzt, und dafür wird im Gegensatz zum Siegbahnschen Schema das $O_{IV V}$ -Niveau erst von 71 Cp ab aufgefüllt. Bei den übrigen hier in der Tabelle 1 aufgeführten Elementen ist die Besetzung nicht geändert. Das $M\alpha\beta$ -Dublett von La spricht also für das Madelungsche Niveauschema, aber es stützt

¹⁾ S. Flügge u. A. Krebs, Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik (Wissenschaftliche Forschungsberichte), Dresden und Leipzig 1936. — ²⁾ E. Madelung, Die math. Hilfsmittel des Physikers, 3. Aufl., Anhang, S. 359. Berlin 1936.

es noch nicht, denn hier ist zu beachten, daß alle bekannten Niveauschema für freie Atome aufgestellt sind, während die Atome im festen Zustand der Elemente für die leicht gebundenen Elektronen vielfach eine andere Besetzung aufweisen müssen. Hierin ist begründet, daß bei den ultraweichen Röntgenlinien, denen hauptsächlich Übergänge aus den äußersten Niveaus zuzuschreiben sind, Linien beobachtet worden sind, die nach dem Niveauschema nicht auftreten sollten. So ist bei 20 Ca die $L\alpha$ -Linie ($L_{II\ III} M_{IV\ V}$) von mehreren Forschern gefunden worden, obwohl hier das $M_{IV\ V}$ -Niveau im freien Zustand des Atoms sicher nicht mehr besetzt ist. Erst bei 19 K ist nach der Untersuchung von Siegbahn und Magnusson¹⁾ die $L\alpha$ -Linie nicht mehr vorhanden.

Die hier gegebene Deutung der beiden Moseley-Geraden $M_{IV} O_{II}$ und $M_V O_{III}$ setzt ebenfalls voraus, daß Übergänge von Elektronenniveaus möglich sind, die im Niveauschema der freien Atome nicht besetzt sind, denn bei 47 Ag und 48 Cd ist $O_{II\ III}$ in Tabelle 1 nicht mehr besetzt.

Bei 56 Ba liegt der $\sqrt{r/R}$ -Punkt der M_{IV} X-Linie direkt auf der Fortsetzung der $M\alpha$ -Linie. Wie bei der Besprechung der Einzelergebnisse noch ausgeführt wird, ist aber eine Deutung der Linie als $M\alpha$ wenig wahrscheinlich.

Tabelle 1. Niveauschema nach E. Madelung.

	K		L			M			N				O				P	Q
	I		I	II		I	II	IV	I	II	IV	VI	I	II	IV	VI	I	II
			III			III	III	V		III	V	VII		III	V	VII		III
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	7s	
47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	9		2							
48 Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
49 In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
50 Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
51 Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
52 Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
53 J	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
54 X	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				1		
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				2		
57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6				2		
58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6				2		

Ergebnisse.

Die Elemente Cd, Sn, Sb, Te und Zr wurden als reine Metalle, Ba und Sr als Oxyd und La und Ce als Borid²⁾ untersucht. In den folgenden Tabellen

¹⁾ M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **87**, 291, 1934. —

²⁾ Herrn Prof. Dr. Klemm danken wir für die Überlassung von Lanthan- und Cerborid.

der M -Linien dieser Elemente sind neben meinen Messungen die früheren Ergebnisse anderer Forscher wiedergegeben; so bedeuten: S. u. M. = Siegbahn und Magnusson, Pr. = Prins und L. = Lindberg.

48 Cd, *Cadmium*. Außer den in Tabelle 2 angeführten Diagrammlinien sind noch eine unbekannte, schwache und breite Linie bei $29,5 \text{ \AA}$ und eine sehr schwaches Dublett mit scharfen Linien bei $35,16$ und $35,58 \text{ \AA}$ auf der kurzwelligen Seite der $M\zeta$ -Linie gefunden worden.

50 Sn, *Zinn*. Bei Zinn sind die Linien der Tabelle 3 auch in der Aufnahme (Fig. 1) zu sehen. Außer den in der Tabelle enthaltenen Linien sind auf der kurzwelligen Seite von $M\zeta$ eine sehr schwache Linie bei $30,73 \text{ \AA}$ und auf der langwelligen Seite ein schwaches Dublett bei $34,9$ und $36,1 \text{ \AA}$ vermessen worden, das in der Reproduktion nicht mehr zu erkennen ist.

51 Sb, *Antimon*. Neben den in Tabelle 4 angegebenen Linien wurden bei Antimon eine sehr schwache Linie bei $30,88 \text{ \AA}$ und ein schwaches Dublett bei $33,86$ und $35,00 \text{ \AA}$ vermessen. Nicht beobachtet worden sind hier die Linien $M_{IV}O_{II}$ und M_VO_{III} . Nach dem Moseley-Diagramm müßten diese Linien bei $23,18$ und $23,55 \text{ \AA}$ liegen. M_VO_{III} wird also direkt von OKI ($23,61 \text{ \AA}$) verdeckt. Eine bei $22,8 \text{ \AA}$ beobachtete Linie ist als OK -Begleiterlinie gedeutet worden; sie tritt fast bei jedem Spektrogramm auf.

52 Te, *Tellur*. In der Tabelle 5 ist außer den Diagrammlinien von Tellur eine unbekannte und ziemlich starke Linie bei $47,88 \text{ \AA}$ verzeichnet, die unmittelbar neben $OK II$ ($47,22 \text{ \AA}$) liegt. Diese Linie ist nicht als $M_{II}M_{IV}$ -Übergang zu deuten, denn die $M_{II}M_{IV}$ -Linie wäre bei etwa $43,5 \text{ \AA}$ zu erwarten. An jener Stelle ist aber keine Linie, sondern nur die K -Kante von Kohlenstoff zu finden. Erst bei $44,80 \text{ \AA}$ beobachtet man eine Linie, die aber wohl als Kohlenstofflinie zu deuten und nicht als $M_{II}M_{IV}$ -Linie anzusprechen ist. Die $M_{III}M_V$ -Linie ($50,30 \text{ \AA}$) ist hier bei Tellur ziemlich schwach ausgebildet, während noch bei Antimon kräftige MM -Linien beobachtet werden.

56 Ba, *Barium*. Die Kristallgittermessungen von Lindberg reichen bis zu Barium herab. Es waren aber bisher nur die $M\gamma$ - und $M\zeta$ -Linien bekannt. MO -Übergänge waren auch hier noch nicht beobachtet worden. Von den Bariumlinien in Tabelle 6 (siehe auch Photometerkurve Fig. 3) sind zwei Linien als Übergang nach der O -Schale gedeutet worden. Diese Linien liegen sehr genau auf den beiden MO -Moseley-Geraden. Die Linie bei $15,72 \text{ \AA}$ ist unbestimmt gelassen und deshalb mit $M_{IV}X$ bezeichnet worden. Für das X -Niveau ergibt sich der Wert $0,9$, während Siegbahn und Magnusson aus N -Linien ein Y_I -Niveau = $0,70$ finden; vielleicht sind diese beiden Niveaus identisch. Daß diese $M_{IV}X$ -Linie möglicherweise

Tabelle 2. 48 Cd.

Übergang		λ in Å	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	Pr. λ in Å
$M_{II} N_{IV}$	$M \gamma$	19,39	47,00	6,855	
$M_{III} N_V$		20,46	44,54	6,674	
$M_{II} N_I$		22,90	39,79	6,308	
$M_{III} N_I$		24,43	37,30	6,107	
$M_{IV} O_{II}$	$M \xi$	30,35	30,02	5,479	
$M_V O_{III}$		30,79	29,60	5,440	
$M_V N_{II III}$		36,66	24,86	4,986	36,75
$M_{II} M_{IV}$		51,74	17,61	4,197	
$M_{III} M_V$		58,46	15,59	3,939	58,8

Tabelle 3. 50 Sn.

Übergang		λ in Å	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	S. u. M. λ in Å	Pr. λ in Å
$M_{II} N_{IV}$	$M \gamma$	16,93	53,83	7,337		
$M_{III} N_V$		17,94	50,80	7,127		
$M_{II} N_I$		20,04	45,47	6,743		
$M_{III} N_I$		21,50	42,39	6,510		
$M_{IV} O_{II}$	$M \xi$	25,23	36,12	6,010		
$M_V O_{III}$		25,62	35,57	5,964		
$M_V N_{II III}$		31,17	29,24	5,407	31,23	31,26
$M_{II} M_{IV}$		47,30	19,27	4,389	47,3	
$M_{III} M_V$		54,15	16,82	4,102	54,15	

Tabelle 4. 51 Sb.

Übergang		λ in Å	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	Pr. λ in Å
$M_{II} N_{IV}$	$M \gamma$	15,98	57,03	7,552	
$M_{III} N_V$		16,92	53,86	7,339	
$M_{II} N_I$		18,80	48,47	6,962	
$M_{III} N_I$		20,21	45,09	6,715	
$M_V N_{II III}$	$M \xi$	28,91	31,52	5,614	28,76
$M_{II} M_{IV}$		45,19	20,17	4,491	
$M_{III} M_V$		52,22	17,45	4,177	

Tabelle 5. 52 Te.

Übergang		λ in Å	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$M_{III} N_V$	$M \gamma$	15,93	57,20	7,564
$M_{II} N_I$		17,65	51,63	7,185
$M_{III} N_I$		19,10	47,71	6,907
$M_{IV} O_{II}$	$M \xi$	21,33	42,73	6,536
$M_V O_{III}$		21,76	41,88	6,471
$M_V N_{II III}$		26,70	34,13	5,842
Unbekannt		47,88	19,03	4,363
$M_{III} M_V$		50,30	18,12	4,256

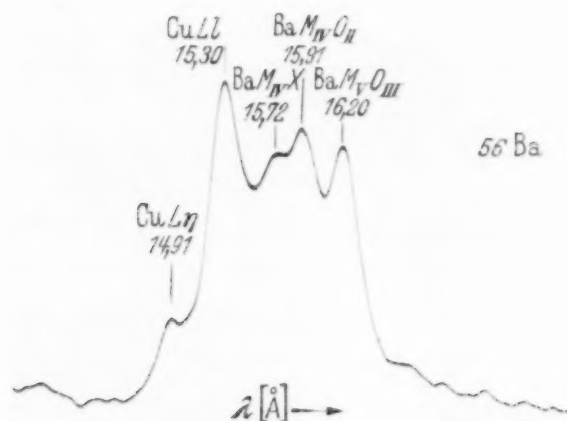


Fig. 3. Photometerkurve von Barium.
Ba $M_{IV} O_{II}$, $M_V O_{III}$ und $M_{IV} X$.

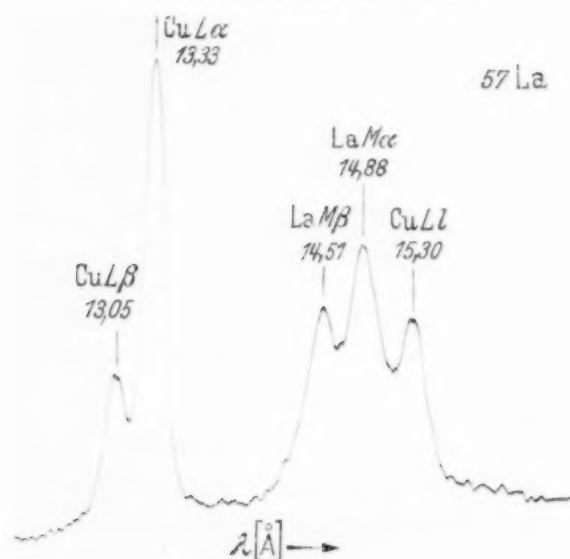


Fig. 4. Photometerkurve von Lanthan.
La $M\alpha$ und $M\beta$.

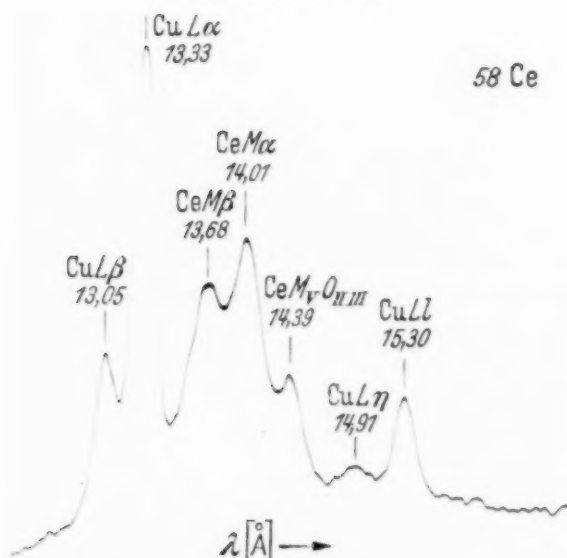


Fig. 5. Photometerkurve von Cer.
Ce $M\alpha$, $M\beta$ und $M_V O_{III}$.

als $M\alpha$ -Linie mit dem Übergang $M_V N_{VI VII}$ aufgefaßt werden kann, ist bei der Besprechung des Moseley-Diagramms bereits gesagt worden; es würde sich jedoch dann bei Benutzung des Siegbahnschen M_V -Niveauwertes ein negativer Wert ($-0,27$) für $N_{VI VII}$ ergeben. Die Intensität der $M\alpha$ -Linie wäre hier bei Ba auch geringer als bei Ce, wie die $M_V O_{III}$ -Linie als Vergleichslinie in den Photometerkurven von Ba (Fig. 3) und von Ce (Fig. 5) zeigt. Es erscheint deshalb die Deutung der Linie als $M\alpha$ nicht sehr wahrscheinlich. Eine etwaige $M\beta$ -Linie läßt sich bei den bis jetzt erhaltenen Aufnahmen nicht feststellen, da diese von der $Cu L\gamma$ -Linie verdeckt wäre, wie die Photometerkurve Fig. 3 zeigt.

Siegbahn und Magnusson bestimmen aus N-Linien die Niveauwerte O_{II} und O_{III} . Diese stimmen, wie aus der Tabelle 12 zu sehen ist, genau mit den Werten überein, die ich aus den Linien $M_{IV} O_{II}$ und $M_V O_{III}$ erhalte.

57 La, Lanthan. Bei Lanthan sind, wie Tabelle 7 zeigt, neben $M\gamma$ und $M\zeta$ die Linien $M\alpha$ und $M\beta$ gemessen worden. Daß das $M\alpha\beta$ -Dublett sehr deutlich auftritt, zeigt die Photometerkurve in Fig. 4. Es ist oben schon gesagt worden, daß dies Ergebnis

bemerkenswert ist, da $M\alpha$ und $M\beta$ nach dem Siegbahnschen Niveauschema erst bei 58 Ce zu erwarten sind.

58 Ce, Cer. Bei Cer waren schon durch die Messungen von Lindberg $M\alpha$, $M\beta$ und $M\gamma$ bekannt. Diese Werte sind neben meinen Messungen in Tabelle 8 mit aufgeführt. Neu ist nur die Bestimmung der $M\zeta$ - und der $M_V O_{II\ III}$ -Linie (siehe auch Photometerkurve Fig. 5). Zur Deutung letzterer Linie muß man allerdings annehmen, daß die $M_V O_{III}$ -Moseley-Gerade bei Barium einen Knick macht¹⁾. Der aus dieser Linie berechnete Niveauwert stimmt mit dem Siegbahnschen $O_{II\ III}$ -Wert, wie in Tabelle 12 gezeigt ist, genau überein. Bei Lanthan konnte eine entsprechende $M_V O_{II\ III}$ -Linie nicht gefunden werden, da sie bei meinen Aufnahmen von Cu $L\beta$ überdeckt wird, wie aus der Photometerkurve Fig. 4 zu sehen ist.

Bei Ba und La sind keine MM -Linien beobachtet worden. Bei Cer sind zwei sehr schwache Linien bei 33,32 und bei 40,34 Å gefunden worden, die möglicherweise als die $M_{II} M_{IV}$ - und die $M_{III} M_V$ -Linien zu deuten sind. Diese gemessenen Wellenlängen stimmen sehr gut mit den aus den Niveauwerten berechneten Wellenlängen 33,2 und 40,8 Å überein. Im Falle einer Bestätigung dieser Linien ist ein Auftreten der MM -Linien auch bei der über Xenon liegenden Elementenperiode zu erwarten.

Tabelle 6. 56 Ba.

Übergang		λ in Å	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	L. λ in Å	Pr. λ in Å
$M_{III} N_V$	$M\gamma$	12,70	71,78	8,471	12,75	12,76
$M_{IV} X$		15,72	57,97	7,614		
$M_{IV} O_{II}$		15,91	57,28	7,568		
$M_V O_{III}$		16,20	56,25	7,500		
$M_V N_{III}$	$M\zeta$	20,69	44,04	6,637	20,60	20,60

Tabelle 7. 57 La.

Übergang		λ in Å	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	L. λ in Å
$M_{III} N_V$	$M\gamma$	12,04	75,69	8,700	12,17
$M_{IV} N_{VI}$	$M\beta$	14,51	62,80	7,925	
$M_V N_{VII}$	$M\alpha$	14,88	61,24	7,826	
$M_V N_{III}$	$M\zeta$	19,43	46,90	6,848	

¹⁾ Die Untersuchung der N-Linien von Siegbahn und Magnusson ergibt für die Moseley-Geraden $N_{IV} O_{II\ III}$ und $N_V O_{II\ III}$ ebenfalls einen Knick bei Barium.

Tabelle 8. 58 Ce.

Übergang		λ in Å	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	L. λ in Å
$M_{III} N_V$	$M \gamma$	11,6	78,5	8,86	11,51
$M_{IV} N_{VI}$	$M \beta$	13,68	66,61	8,162	13,75
$M_V N_{VII}$	$M \alpha$	14,01	65,04	8,061	14,03
$M_V O_{II III}$		14,39	63,33	7,958	
$M_V N_{III}$	$M \zeta$	18,38	49,58	7,041	

Tabelle 9. 38 Sr.

Übergang		λ in Å	S. u. M. λ in Å
$M_{II} N_I$		51,25	51,32
$M_{III} N_I$		53,58	53,61
$M_{II} M_{IV}$		85,45	85,93
$M_{III} M_V$		91,25	91,38
			94,6
$M_{IV} Y_I$			96,37
			97,9
Unbekannt			106,77
$M_{IV} N_{II III}$	$M \zeta$	108,65	108,06
$M_V N_{II III}$			108,70

Tabelle 10. 40 Zr.

Übergang		λ in Å	S. u. M. λ in Å
$M_{IV} Y_{II}$		68,80	70,4
		70,82	
$M_{IV} Y_I$		75,22	75,0
$M_{II} M_{IV}$		76,68	76,6
Unbekannt			80,34
$M_V M_{III}$	$M \zeta$	80,84	81,71
$M_{IV} N_{II III}$		81,98	

38 Sr, *Strontium* und 40 Zr, *Zirkon*. In den Tabellen 9 und 10 werden die Ausmessungen der Aufnahmen von Strontium und Zirkon mit den Messungen von Siegbahn und Magnusson verglichen. Man sieht, daß die Ergebnisse im wesentlichen übereinstimmen.

Niveauewerte.

Aus den gemessenen M -Linien lassen sich, wenn man die bisher bekannten M -Niveauewerte, vor allem M_{II} und M_{III} , zugrunde legt, neue Niveauewerte berechnen. In den Tabellen 11 und 12 sind diese neuen Werte

Tabelle 11. Niveauewerte ν/R der Elemente 48 Cd, 50 Sn, 51 Sb und 52 Te.

Niveau	48 Cadmium				50 Zinn			
	Siegbahn	Ingelstam und Ray	Coster	Neue Werte	Siegbahn	Ingelstam und Ray	Coster	Neue Werte
M_I	57,1		56,9		63,9		65,3	
M_{II}	48,0	47,92	48,7	[47,92]	54,4	55,00	56,2	[55,00]
M_{III}	45,4	45,36	46,2	[45,36]	51,2	51,86	53,1	51,91
M_{IV}	30,5		30,3	30,31	35,1		36,5	35,73
M_V	30,0		29,8	29,77	34,4		35,8	35,09
N_I	8,2		7,9	8,09	8,8		10,1	9,53
$N_{II III}$	4,5	4,87	5,6	4,91	5,3	5,92	7,4	5,86
N_{IV}	1,0		0,8	0,92	0,6		1,9	1,17
N_V	0,9			0,82	0,4			1,12
O_I					— 1,2		0,2	
O_{II}				0,28			0,5	— 0,38
O_{III}				0,18				— 0,48

Niveau	51 Antimon			52 Tellur		
	Siegbahn	Coster	Neue Werte	Siegbahn	Coster	Neue Werte
M_I	70,0	69,8		74,6	74,4	
M_{II}	60,6	60,2	[60,60]	65,0	64,2	[65,00]
M_{III}	57,1	56,7	57,22	61,2	60,5	61,08
M_{IV}	40,0	39,8	40,44	43,5	43,2	
M_V	39,2	39,1	39,77	42,5	42,4	42,96
N_I	11,7	11,5	12,13	12,9	12,6	13,37
$N_{II III}$	8,0	8,1	8,25	9,2	8,2	8,83
N_{IV}	3,1	2,1	3,57	3,7	3,0	3,88
N_V	2,6		3,36	3,4		
O_I						
O_{II}	0,8	0,2		1,1	0,1	1,09
O_{III}						

mit den bisher bekannten Werten von Siegbahn¹⁾, von Ingelstam und Ray²⁾ und von Coster³⁾ zusammengestellt. Die Niveauewerte, die in eckige Klammern gesetzt sind, sind die Ausgangswerte für die Berechnungen. Die neueren Messungen der Niveauewerte von Ingelstam und Ray gehen nur bis 50 Sn. Bei den Elementen mit höherer Atomnummer wurden die Siegbahn-Werte als Ausgangswerte genommen. Für 56 Ba liegen einige N- und O-Niveauewerte aus N-Linienmessungen von Siegbahn und Magnusson vor. Bei 50 Sn werden aus meinen M-Linienmessungen für O_{II} und O_{III} negative Werte erhalten. Da gerade hier die neueren Ausgangswerte von Ingelstam und Ray vorliegen, ist das überraschend; allerdings

¹⁾ M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl. —

²⁾ E. Ingelstam u. B. B. Ray, ZS. f. Phys. **88**, 218, 1934. — ³⁾ D. Coster in Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, Bd. II, S. 2058.

Tabelle 12. Niveauwerte r/R der Elemente 56 Ba, 57 La und 58 Ce.

Niveau	56 Barium				57 Lanthan			58 Cer		
	Sieg- bahn	Sieg- bahn und Magnus- son	Coster	Neue Werte	Sieg- bahn	Coster	Neue Werte	Sieg- bahn	Coster	Neue Werte
M_I	95,5		95,4		101,0	100,7		106,0	106,2	
M_{II}	84,2		84,6		88,5	90,0		94,2	94,6	
M_{III}	78,7		79,0	[78,70]	82,5	84,0	[82,50]	87,7	88,1	
M_{IV}	58,9		58,8	[58,90]	63,1	62,9	[63,10]	66,7	66,7	[66,70]
M_V	57,7		57,6	[57,70]	61,8	61,7	[61,80]	65,4	65,4	[65,40]
N_I	18,8		18,8		20,6	20,5		21,7	21,7	
N_{II}	14,6		14,9		15,0	16,5		17,0	17,4	
N_{III}	13,7		14,0	13,66	13,9	15,4	14,90	15,8	16,2	15,82
N_{IV}	7,2	[7,20]	6,9		8,3	7,8		8,6	8,4	
N_V	6,9	7,01	6,9	6,93	7,8	7,8	6,81	8,5	8,5	
N_{VI-VII}							0,4			0,2
O_I	3,5		3,1		3,0	3,0		3,2	3,2	
O_{II}	} 0,7	1,62	} 2,0	1,62	} 0,9	2,3		} 2,1	2,5	2,1
O_{III}		1,47		1,45						

findet auch Siegbahn für O_I einen negativen Wert. Legt man jedoch die Costerschen Werte für M_{II} und M_{III} zugrunde, die höher liegen als die Werte von Ingelstam und Ray und von Siegbahn, so ergeben sich die Niveauwerte $O_{II} = 0,82$ und $O_{III} = 0,72$, also sehr vernünftige Werte. Es sind deshalb die Costerschen Werte wahrscheinlich die genaueren. Auch bei 48 Cd liegen die M_{II} - und M_{III} -Niveauwerte von Coster höher als die Werte von Ingelstam und Ray. Bei den Elementen 52 Te, 56 Ba und 58 Ce stimmen die älteren, nicht aus M -Linien erhaltenen O -Niveauwerte (siehe die Tabellen 11 und 12) mit den neuen Energiewerten des O -Niveaus sehr gut überein und stützen dadurch die Deutung der Linien als $M_{IV} O_{II}$ - und $M_V O_{III}$ -Übergänge.

Halbwertsbreiten der $M\zeta$ -Linien.

Die $M\zeta$ -Linien wurden mit dem Zeiss-Registrierphotometer photometriert. Alle Spektrogramme sind auf Hauff-Process-Platten aufgenommen worden. Für jede Wellenlänge der $M\zeta$ -Linien wurde aus den im Intervall von 1,5 bis 68 Å im Röntgenlaboratorium Stuttgart gemessenen Schwärzungskurven¹⁾ die für die Auswertung der Linienbreite erforderliche Schwärzungskurve jeweils durch Interpolation ermittelt. Für die sehr langwelligen $M\zeta$ -Linien von Sr und Zr wurde die Schwärzungskurve für die Bor K -Linie (68 Å) benutzt. Mit diesen Schwärzungskurven wurde die

¹⁾ E. Gwinner u. H. Kiessig, ZS. f. Phys. **107**, 449, 1937.

Höhe der halben Intensität der Linien ermittelt und hier die Breite gemessen. Die gemessenen Halbwertsbreiten der *M* ζ -Linien der untersuchten Elemente zeigt die Tabelle 13. In Fig. 6 sind zusammen mit meinen früheren Messungen die Halbwertsbreiten der *M* ζ -Linien, ausgedrückt in e-Volt, in Abhängigkeit von der Atomnummer aufgetragen. Die Kurve zeigt einen deutlichen Zusammenhang mit dem periodischen System der Elemente. Innerhalb einer

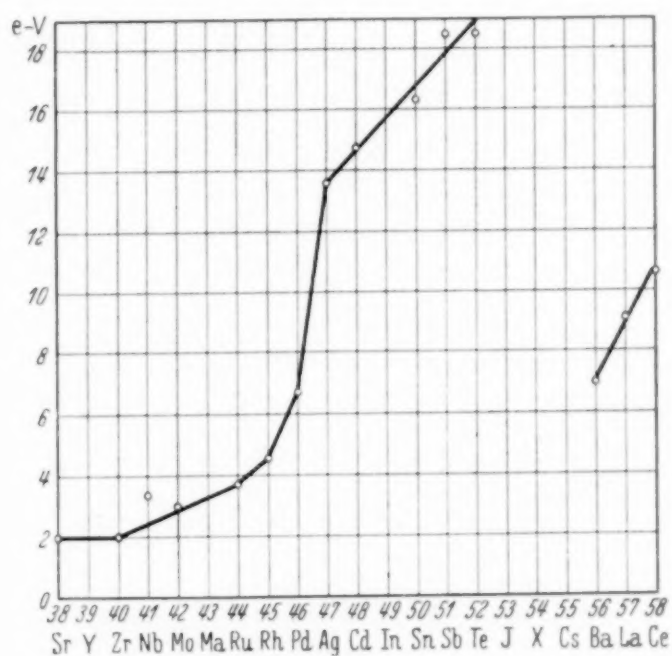


Fig. 6. Halbwertsbreiten der *M* ζ -Linien in e-Volt.

Periode wächst die Halbwertsbreite stetig an. Nach Abschluß der Halbperiode mit der Palladiumgruppe zeigt sich eine fast sprunghafte Zunahme der Breite, die von Ag ab wieder stetig, und zwar nahezu linear zunimmt. Nach der Xenon-Konfiguration liegt bei Ba, also zu Beginn einer neuen Periode, der Breitenwert abermals tiefer und steigt dann erneut, etwa

Tabelle 13. Halbwertsbreiten der *M* ζ -Linien.

Linie	λ in Å	Halbwertsbreite	
		in Å	in Volt
38 Sr <i>M</i> ζ	108,85	1,90	1,99
40 Zr <i>M</i> ζ	82,04	1,13	2,06
48 Cd <i>M</i> ζ	36,66	1,61	14,8
50 Sn <i>M</i> ζ	31,17	1,28	16,4
51 Sb <i>M</i> ζ	28,91	1,25	18,5
52 Te <i>M</i> ζ	26,70	1,07	18,5
56 Ba <i>M</i> ζ	20,69	0,24	7,0
57 La <i>M</i> ζ	19,43	0,28	9,1
58 Ce <i>M</i> ζ	18,38	0,29	10,6

linear mit der Atomnummer, an. Der früher durch den höher liegenden Niobwert vermutete Wiederanstieg der Kurve mit abnehmender Atomnummer hat sich somit nicht bestätigt.

Die aus der Kurve sich ergebende Feststellung, daß am Ende einer Periode eine breite, am Anfang eine schmale Linie erhalten wird, stimmt nicht mit den qualitativen Angaben von Siegbahn und Magnusson überein, wonach die zu Triplettten aufgespaltenen $M\zeta$ -Linien von 35 Br und 37 Rb sehr scharf sein sollen. Die Abbildung des Spektrogramms von Rb und Br in der Arbeit von Siegbahn und Magnusson läßt die Schärfe dieser Linien erkennen. Auch sollen nach Siegbahn und Magnusson die $Ll\eta$ -Dublette von 17 Cl und 19 K zu den schärfsten Linien im ultra-weichen Röntgengebiet gehören. Wenn eine Analogie zu der hier gemessenen Kurve zulässig wäre, müßten Br und Cl *breite* Linien liefern. Da nicht anzunehmen ist, daß die $M\zeta$ -Linie von 53 J, die noch nicht untersucht worden ist, schon eine geringe Linienbreite besitzt, darf offenbar die hier gemachte Feststellung über den Zusammenhang von Linienbreite und Stellung der Elemente im periodischen System nicht verallgemeinert werden.

Diese Arbeit wurde im Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart durchgeführt. Ich sage Herrn Prof. Dr. R. Glocker für seine Unterstützung und sein Interesse an der Arbeit meinen herzlichen Dank. Herrn Dr. H. Richter danke ich für seine Hilfe beim Photometrieren und beim Ausmessen der Aufnahmen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für apparatelle Unterstützung.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, April 1938.